

THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS STRUCTURALES DE L'ALLIAGE DE TYPE "MARAGING" Fe-19 Ni-5 Mo.

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Raymond COURRIER

Licencié ès-Sciences Physiques

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

Soutenue le 5 Février 1972, devant la Commission d'Examen

JURY :

M. le Professeur J. BOLFA.....	Président
M. le Doyen J. AUBRY.....	} Examineurs
M. le Professeur R. FAIVRE.....	
M. le Professeur J. BENARD	} Invités
M. le Professeur P. LACOMBE.....	

1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547413_0016

THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS STRUCTURALES DE L'ALLIAGE DE TYPE " MARAGING " Fe-19 Ni-5 Mo.

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Raymond COURRIER

Licencié ès-Sciences Physiques

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

Soutenue le 5 Février 1972, devant la Commission d'Examen

JURY :

M. le Professeur J. BOLFA.....	Président
M. le Doyen J. AUBRY.....	} Examinateurs
M. le Professeur R. FAIVRE.....	
M. le Professeur J. BENARD	} Invités
M. le Professeur P. LACOMBE.....	

1972



A MON MAITRE

Monsieur le Professeur René FAIVRE

Hommage respectueux et profondément reconnaissant.

A LA MEMOIRE DE MA MERE

A MON PERE

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

AVANT - PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique de la Faculté des Sciences et de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy sous la direction de Monsieur le Professeur René FAIVRE.

Qu'il nous soit permis d'exprimer à notre maître, Monsieur le Professeur René FAIVRE, notre profonde gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il n'a jamais cessé de nous prodiguer tout au long de cette étude et pour la confiance jamais démentie dont il nous a honoré.

Monsieur le Doyen J. AUBRY et Monsieur le Professeur J. BOLFA, Directeur de l'U.E.R. Sciences de la Matière, ont bien voulu nous faire l'honneur d'examiner notre travail et de faire partie de notre jury. Nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre profonde gratitude.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à notre parrain au C.N.R.S., Monsieur le Professeur P. LACOMBE, de la Faculté des Sciences d'Orsay et de l'Ecole des Mines de Paris, qui nous a apporté son appui bienveillant pendant toute la durée de nos recherches, et à Monsieur le Professeur J. BENARD, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Nous sommes particulièrement sensible à l'honneur qu'ils nous ont fait de venir à Nancy et de se joindre à notre jury de thèse.

Nos remerciements respectueux s'adressent également à Monsieur le Professeur Georges CHAUDRON, Membre de l'Institut, qui a accepté avec beaucoup de gentillesse de présenter à l'Académie des Sciences des notes qui exposent une partie de ce travail.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur Gérard LE CAER pour l'aide très efficace qu'il nous a apportée dans la réalisation et l'interprétation des spectres Mössbauer et Monsieur Francis KLEIN qui nous a fait profiter de sa haute compétence dans le domaine des cinétiques de transformation.

Nos remerciements vont également à tous nos camarades chercheurs et techniciens du laboratoire et, en particulier, à Messieurs J.P. HILGER et C. FRANTZ pour l'aide qu'ils nous ont apportée, à Monsieur HENNINGER et à ses collaborateurs pour l'usinage de nos nombreux échantillons, ainsi qu'à Madame NOBLE et à Messieurs J.C. VIGNERON et B. COLLERET pour leur participation à la mise en forme et à la présentation de ce mémoire.

INTRODUCTION

Les exigences de la vie moderne et, en particulier le développement des industries de pointe, font appel à des matériaux, de qualité toujours supérieure, qui répondent à des objectifs bien déterminés. Par là-même, elles obligent à des progrès constants et à la recherche continuelle de nouvelles nuances de produits.

C'est ainsi que le besoin de matériau à hautes caractéristiques mécaniques pour la fabrication des corps de missiles a permis à Bieber (1) de mettre au point, en 1958, les premiers aciers maraging. A l'origine, il s'agissait d'alliages fer-nickel contenant 20 à 25 % de ce dernier, durcis à l'aluminium et au titane. Très rapidement, ce type d'acier a connu un développement industriel important et, simultanément, il a donné lieu à de nombreuses recherches. Une nouvelle nuance, à 18 % de nickel, qui contient également du cobalt et du molybdène (2) (3) est alors apparue sur le marché. Elle acquiert un ensemble de propriétés mécaniques très intéressantes grâce à un traitement thermique approprié, consistant en un revenu de vieillissement à 480°C.

Nous avons rassemblé en annexe les compositions de ces aciers, leurs propriétés physiques et mécaniques et leurs principales applications extrêmement diversifiées qui ont suscité un très vif intérêt parmi les industriels et les scientifiques.

Ces aciers ont pour base un alliage Fe-18 % Ni (+ 9 % Co) auquel viennent s'adjoindre des éléments durcissants. Parmi ceux-ci, le molybdène semble jouer un rôle essentiel dans le mécanisme de durcissement structural qui se produit au cours du revenu.

Bien qu'ils aient fait, depuis une dizaine d'années, l'objet d'études très variées, tant sur le plan de l'amélioration des caractéristiques mécaniques que sur celui purement théorique du phénomène de durcissement structural, de nombreux problèmes restent encore à élucider, notamment ceux qui concernent les mécanismes intimes de la réaction et la nature même des précipités obtenus et, en particulier, des précipités à base de molybdène.

Nous avons entrepris une étude sur un alliage ternaire synthétique contenant les trois éléments fondamentaux : fer, nickel et molybdène, chacun possédant une concentration très voisine de celle qui est utilisée habituellement pour ce genre d'aciers.

Il nous a paru intéressant de commencer par compléter les données concernant les alliages binaires fer-nickel dans la gamme 15 - 20 % Ni. En effet, mis à part le processus de durcissement, les aciers maraging au nickel et au cobalt-molybdène ont un comportement très voisin de celui de l'alliage fer-nickel.

Nous avons rassemblé, dans le chapitre I de notre mémoire, les différentes méthodes expérimentales utilisées, et exposé les résultats que ces dernières sont susceptibles de fournir.

Au chapitre II, après un bref rappel bibliographique, nous présentons une étude, par microscopie optique et électronique, des transformations structurales dans les alliages binaires fer-nickel puis nous déterminons les relations d'orientation entre les phases. Le chapitre III est consacré à une étude cinétique de la formation de l'austénite à partir d'une structure trempée et à l'interprétation des mécanismes de transformation.

Les deux dernières parties traitent des alliages ternaires fer-nickel-molybdène.

Au chapitre IV, nous reprenons une étude cinétique parallèle à celle que nous avons effectuée sur le binaire. Les processus de la formation de l'austénite et de précipitation des phases riches en molybdène ont pu être séparés, ce qui a permis de les analyser. Enfin, nous précisons l'influence de teneurs variées en nickel et en molybdène sur les différentes structures.

Afin d'expliquer certains résultats, nous avons fait appel, dans le dernier chapitre, à la mesure de l'intensité des rayons X diffusés et à la spectrométrie Mössbauer. Ces techniques nous ont permis de proposer un modèle atomique relatif au mécanisme de formation des précipités, au cours du traitement de "maraging".

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - ELABORATION DES ALLIAGES

Il s'agit d'alliages binaires fer-nickel et ternaires fer-nickel-molybdène.

Les matières premières sont :

- du fer électrolytique en plaquettes à 99,98 %. Les principales impuretés se trouvent rassemblées dans le tableau ci-dessous :

<i>Elément</i>	<i>Teneur en p.p.m.</i>
- carbone	20
- soufre	30
- phosphore	1
- oxygène	30
- zinc	30
- autres métalloïdes	50
- autres métaux	6

- du nickel en plaquettes d'une pureté électrolytique de 99,98 %
- du molybdène en poudre à 99,98 %.

Les fusions sont effectuées dans un four à arc à électrode non consommable en tungstène. La sole conductrice, en cuivre, est refroidie par une circulation

d'eau ; une alvéole centrale permet l'utilisation d'un creuset amovible en cuivre très légèrement isolé de la sole. Cette technique, utilisée avec succès par M. Vialle (4) dans le but d'éliminer les fissures de trempe dans les alliages uranium-chrome, permet d'éviter un refroidissement trop brutal du lingot. Quatre fusions successives du même lingot sont effectuées sous atmosphère d'argon à une pression de 400 torrs. Elles sont suivies le plus souvent d'un recuit de 72 heures à 1000°C dans un four sous vide secondaire. Ces différentes opérations conduisent à un alliage homogène.

C'est ainsi que nous avons préparé deux alliages binaires fer-nickel et cinq alliages ternaires fer-nickel-molybdène. Les teneurs pondérales des principaux éléments constitutifs de ces alliages sont rassemblés dans les tableaux I.1 et I.2.

Tableau I.1

Alliages binaires

Alliages	Fer (pds %)	Nickel (pds %)
I	85,0	15,0
II	79,8	20,2

Tableau I.2

Alliages ternaires.

Alliages	Fer		Nickel		Molybdène	
	pds %	at. %	pds %	at. %	pds %	at. %
A	75,6	78,0	19,4	19,0	5,0	3,0
B	71,2	75,0	19,0	19,0	9,8	6,0
C	68,3	73,2	18,0	18,3	13,7	8,5
D	85,2	89,0	5,0	5,0	9,8	6,0
E	73,7	76,8	18,7	18,6	7,6	4,6

Les concentrations des trois éléments sont très voisines de celles que l'on rencontre dans les aciers "maraging" les plus utilisés (voir annexe III) excepté dans l'alliage D qui a été préparé uniquement dans le but de mettre en évidence l'influence du nickel.

Les éprouvettes dilatométriques sont usinées dans le lingot homogénéisé. Ce sont des cylindres de 3,5 ou 4 mm de diamètre et 30 mm de hauteur. Certaines comportent, à leur extrémité supérieure, un petit têtou servant à guider une tige creuse de silice qui transmet les variations de longueur à un capteur de déplacement.

On prépare également des plaquettes de section rectangulaire de $25 \times 20 \text{ mm}^2$ et de 2 mm d'épaisseur pour l'analyse radiocristallographique à température élevée. Elles sont percées d'un trou de 1 mm de diamètre et 12,5 mm de profondeur destiné à recevoir un thermocouple chromel-alumel de type thermocoax.

II - TRAITEMENTS THERMIQUES

1 - Recuits d'homogénéisation en phase gamma

Ils sont effectués dans un four dont l'enceinte est maintenue sous un vide secondaire de 10^{-5} torr à 1000°C. Après un maintien de 30 heures, les alliages sont refroidis lentement à l'intérieur du four à une vitesse moyenne voisine de 150°C/h. Ce recuit permet une diffusion d'homogénéisation totale des éléments d'addition et régénère ainsi la structure monophasée dans les alliages qui ont subi un revenu isotherme dans le domaine biphasé du diagramme d'équilibre Fe-Ni.

2 - Austénitisation et trempe

Une austénitisation de 30 minutes à 1000°C suivie d'une trempe dans l'eau à 20°C est utilisée pour normaliser la structure initiale des alliages binaires fer-nickel.

Dans le cas des alliages ternaires nous effectuons l'austénitisation à une température voisine de 850°C, couramment employée dans le traitement des aciers "maraging".

Dans le cas de gros échantillons, ce maintien est effectué dans un four de trempe vertical sous vide ou en atmosphère d'argon. Les éprouvettes dilatométriques sont placées à l'intérieur d'un tube de verre vycor scellé sous vide secondaire que l'on plonge, au moment de la trempe, dans un récipient contenant de l'eau à 20°C.

Les plaquettes destinées à l'étude au microscope électronique sont trempées en prenant soin de ne pas casser l'ampoule de vycor dans laquelle on effectuera les traitements de revenu ultérieurs.

Par diffraction des rayons X sur les échantillons trempés, il est nécessaire de s'assurer de l'existence d'une structure monophasée, cubique centrée, caractéristique de la martensite α' sursaturée.

3 - Traitements de revenu isotherme

Les traitements isothermes sont conduits dans des fours électriques à l'intérieur desquels se trouve un creuset en acier inoxydable qui contient le bain de plomb fondu dans lequel on plonge l'échantillon, soit directement en contact avec le liquide pour les courtes durées de maintien, soit dans une ampoule de pyrex ou de vycor scellée sous vide secondaire, lorsque les temps de maintien sont plus longs.

Les revenus isothermes sont réalisés à une température située à l'intérieur du domaine biphasé du diagramme d'équilibre fer-nickel et inférieure à la température A_s de début de transformation au chauffage. Néanmoins, elle ne doit pas être trop éloignée de A_s car la durée de maintien nécessaire pour atteindre

l'équilibre augmente très rapidement quand la température diminue. Chaque traitement de revenu est suivi d'une trempe à l'eau. On peut ainsi suivre l'évolution de la structure micrographique en fonction du temps et de la température.

III - METHODES D'ETUDE DES TRANSFORMATIONS PENDANT LE REVENU

1 - Dilatométrie isotherme

Nous avons suivi l'évolution de la transformation structurale $\alpha \rightarrow \gamma$ à l'aide d'un dilatomètre à capteur de déplacement, utilisé par de nombreux chercheurs de notre laboratoire (5). Il se compose d'un pont de mesure d'onde porteuse associé à un capteur de déplacement inductif. L'ensemble permet des mesures dont l'amplitude couvre la gamme 0,1 - 1000 microns. L'enregistrement des dilatations en fonction du temps se fait au moyen d'un galvanomètre à suiveur de spot équipé de deux voies galvanométriques de 250 mm ; les vitesses de déroulement du papier enregistreur sont comprises entre 0,5 et 500 mm/mn.

L'éprouvette dilatométrique surmontée d'un petit têtôn repose sur un support fixe de silice en forme de U, soudé à l'araldite sur une pièce en laiton refroidie par une circulation d'eau à débit constant. On évite ainsi toutes les dilatations parasites. Le capteur de déplacement solidaire du support reçoit les variations de longueur de l'échantillon par l'intermédiaire d'une tige creuse de silice. Cet équipement en U (*figure 1 a*), de très faible inertie, est utilisé pour l'étude des transformations rapides. Dans le cas de vitesses de réaction plus lentes, ce dispositif fait l'objet de légères modifications (*figure 1 b*). L'éprouvette est placée à l'intérieur d'un tube de silice fixe, fermé à son extrémité inférieure et dont le diamètre intérieur est voisin de 4,5 mm. Une bulle à bulle d'argon maintient une atmosphère neutre dans l'enceinte.

Deux creusets remplis avec des bains de plomb, chauffés à l'aide de fours électriques placés sur des supports mobiles basculants, peuvent être amenés

très rapidement au contact de l'échantillon, monté sur l'équipage de silice. Le premier four, alimenté en tension stabilisée, n'est utilisé qu'en début d'expérience. Il sert au préchauffage de l'échantillon que l'on effectue à une température inférieure de 150°C environ à celle que l'on a choisie pour le maintien de revenu isotherme et pendant un temps très court pour éviter toute transformation. Cette technique a un double but :

- augmenter la vitesse de mise en température de l'échantillon
- réduire le choc thermique de mise en place du deuxième bain métallique au moment de son contact avec l'équipage dilatométrique.

Après ce bref maintien, on descend le premier four et on lui en substitue très rapidement un deuxième dont la température est maintenue constante à $\pm 1^\circ\text{C}$ pendant des périodes de plusieurs jours. Un couple thermoelectrique chromel-alumel dont la soudure est placée au voisinage immédiat de la résistance de l'élément chauffant est relié au galvanomètre d'un régulateur électronique qui assure une bonne régulation du bain métallique. La source froide se trouve à l'intérieur d'un bloc massif en acier qui présente une inertie assez grande aux fluctuations de la température ambiante. Le maintien à température constante du bain de revenu est contrôlé par enregistrement continu. *La figure 2* est un schéma d'ensemble de l'installation de dilatométrie isotherme.

2 - Examen micrographique

L'analyse dilatométrique donne une valeur globale des phénomènes et permet d'établir la loi qui régit la cinétique des transformations. Elle doit obligatoirement être accompagnée d'autres moyens d'investigation et en particulier d'études directes de la structure. Parallèlement à l'analyse dilatométrique, nous avons observé la nature et la répartition des phases en présence par microscopie optique et électronique.

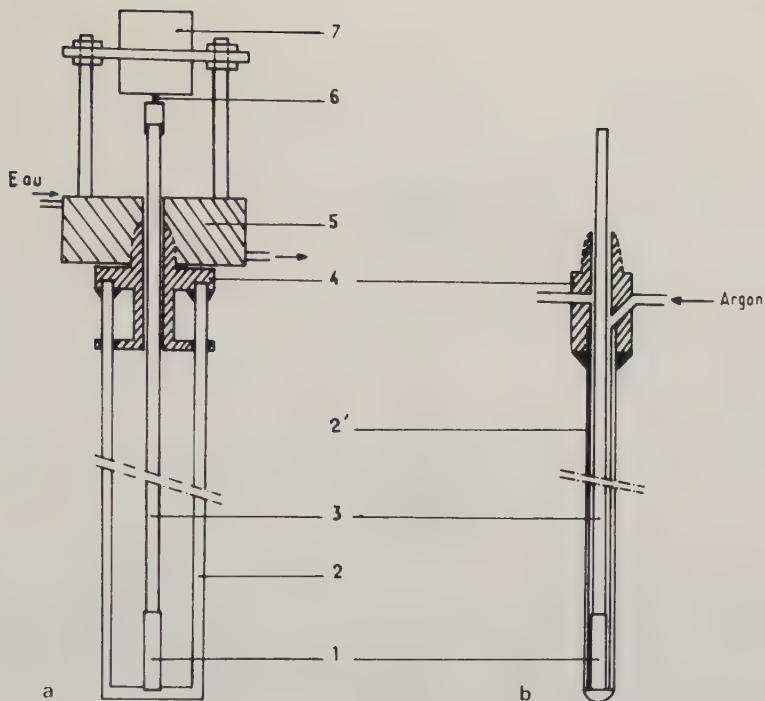


FIGURE 1

Schéma de principe du dilatomètre à capteur électromagnétique de déplacement.

1a - Equipage en U de très faible inertie utilisé pour l'étude des transformations rapides.

1b - Equipage pour l'étude des transformations lentes.

- 1 . éprouvette dilatométrique*
- 2 . support de silice en forme de U*
- 2' . tube de silice obturé à l'extrémité inférieure*
- 3 . tige de silice transmettant les variations de longueur de l'éprouvette au palpeur du capteur de déplacement*
- 4 . tête de laiton*
- 5 . support rigide en laiton, refroidi par circulation d'eau, qui maintient le capteur de déplacement et le support de silice*
- 6 . palpeur du capteur de déplacement*
- 7 . capteur électromagnétique de déplacement*

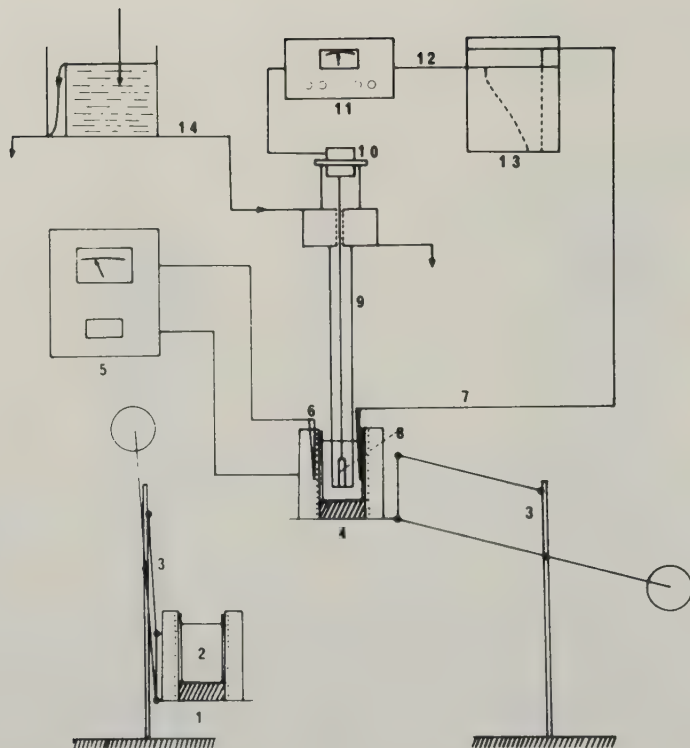


FIGURE 2

Schéma d'ensemble de l'installation de dilatométrie isotherme.

- 1 . Four de préchauffage
- 2 . Bain métallique
- 3 . Support mobile basculant
- 4 . Four de maintien isotherme
- 5 . Régulateur de température
- 6 . Thermocouple de régulation
- 7 . Mesure de la température du bain métallique
- 8 . Eprouvette dilatométrique
- 9 . Dilatomètre
- 10 . Capteur de déplacement
- 11 . Pont de mesure
- 12 . Mesure de la dilatation
- 13 . Enregistreur à deux voies
- 14 . Circuit de refroidissement

2.1 - Microscopie optique

La structure des alliages a été examinée au microscope métallographique "Reichert". La surface des échantillons est polie mécaniquement, puis électrolytiquement dans un bain acéto-perchlorique de proportions 94/6. L'observation a porté sur des structures d'alliages bruts de trempe puis sur ces mêmes échantillons trempés et revenus ; elle met en évidence une sous-structure très fine qui ne peut être résolue qu'au microscope électronique.

2.2 - Microscopie électronique par transmission sur lames minces

La première étape de la préparation des lames minces consiste à obtenir une plaquette de 1 à 1,5 mm d'épaisseur que l'on usine ensuite à la rectifieuse de manière à ce que ses deux faces soient parfaitement parallèles. Cette opération est poursuivie jusqu'à l'obtention d'une épaisseur voisine de 0,5 mm. Après un léger polissage mécanique, les traitements thermiques sont effectués sur cette ébauche dans une ampoule en verre vycor scellée sous vide.

La deuxième étape comprend deux stades successifs :

a) un amincissement mécanique, sous jet d'eau, sur des papiers abrasifs paraffinés de plus en plus fins allant jusqu'au papier n° 600. L'épaisseur finale doit atteindre au moins 50 microns.

b) un amincissement électrolytique.

Au début de nos expériences, nous avons utilisé un bain acéto-perchlorique de proportions 94/6 sous une tension de 17 volts (6). Il s'est alors avéré très difficile d'obtenir dans ces conditions une dissolution uniforme sur toute la surface de la lame par suite de la valeur trop élevée de la vitesse de dissolution.

Notre choix s'est finalement porté sur un nouvel électrolyte plus lent qui nous a donné de meilleurs résultats. Sa composition est la suivante :

- 5 % d'acide perchlorique
- 95 % d'éther monobutylique de l'éthylène glycol.

La tension appliquée entre les deux électrodes est, comme précédemment, de 17 volts environ.

L'observation au microscope électronique se fait sous une tension de 100 KV.

3 - Essais de dureté Vickers

La dureté Vickers est mesurée par la taille de l'empreinte, laissée à la surface du métal, par un pénétrateur en diamant à base pyramidale enfoncé sous une charge déterminée.

Nous avons suivi l'évolution de la précipitation dans les alliages ternaires, à l'aide d'une machine d'essais de dureté "Testwell". Cette étude a été rendue possible du fait que la dureté est beaucoup plus sensible à la formation des précipités dans la matrice qu'à la formation de l'austénite. Nous opérons sur des plaquettes à faces parallèles de 3 mm d'épaisseur dont la surface est polie sous courant d'eau jusqu'au papier abrasif paraffiné n° 600. Une dizaine de mesures de dureté Vickers, sous une charge de 30 kg, sont ainsi effectuées après chaque traitement thermique.

IV - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

1 - Mesure expérimentale des intensités des rayons X diffractés

Nous avons utilisé comme diffractographe l'ensemble "Théta 60" de la Compagnie Générale de Radiologie. Il se compose d'un tube à rayons X scellé,

à anticathode de cobalt, qui fournit une intensité du faisceau incident rigoureusement constante pendant un temps très long.

Les mesures d'intensité des raies de Debye-Scherrer sont effectuées à l'aide d'un goniomètre à compteur proportionnel associé à un monochromateur à lame de quartz courbe. Le compteur est suivi d'un discriminateur qui permet d'admettre, dans le numérateur, uniquement les impulsions dues aux photons de longueur d'onde $\lambda_{\text{CoK}_\alpha}$ par l'emploi d'un seuil et d'une bande passante appropriés. La figure 3 donne le schéma de principe de ce montage goniométrique. Le support de l'échantillon tourne autour de son axe à une vitesse rigoureusement constante, égale à la moitié de la vitesse de rotation du compteur. La normale au plan de la préparation reste ainsi constamment confondue avec

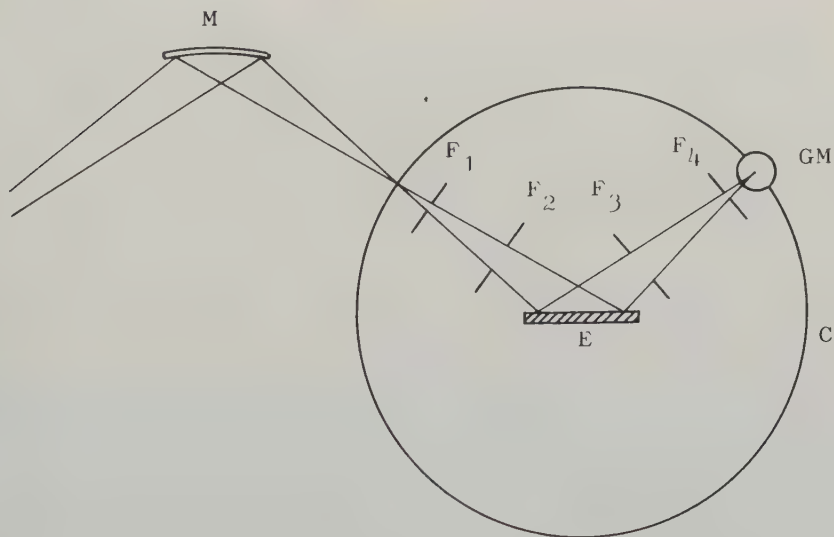


FIGURE 3

Schéma de principe du goniomètre à rayons X : Méthode de Bragg-Brentano.

la bissectrice de l'angle formé par les rayons incidents et réfléchis. Dans ces conditions, l'absorption totale du rayonnement incident et du rayonnement diffracté est indépendante de l'angle de réflexion sélective si la préparation est suffisamment épaisse. Le compteur tourne à une vitesse angulaire comprise entre 1°/mn. et 1°/40 mn. Il reçoit successivement les faisceaux de réflexion sélective chaque fois que la relation de Bragg

$$n \lambda = 2 d \sin \theta_{hkl}$$

est satisfaite.

d : distance réticulaire des plans(hkl) réfléchisseurs
 n : ordre de la réflexion
 θ_{hkl} : angle des rayons incidents avec les plans (hkl)
 λ : longueur d'onde du rayonnement incident.

Le courant traversant le compteur est amplifié puis enregistré à l'aide d'un galvanomètre qui trace directement la courbe de variations de l'intensité du faisceau de rayons X en fonction de l'angle de réflexion sélective. Les intensités sont évaluées soit, sur la courbe enregistrée par mesure de l'aire du pic situé au-dessus du fond continu, soit à l'aide d'un numérateur d'impulsions.

2 - Mesure des intensités des rayons X diffractés aux températures élevées

Les mesures des intensités des rayons X diffractés par des échantillons portés à température élevée ont été réalisées avec l'appareillage mis au point par M. Gantois et J. Poirson (7). Nous utilisons cette technique pour suivre l'évolution de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ de la martensite des alliages binaires Fe-Ni au cours de revenus isothermes à l'intérieur du domaine biphasé ($\alpha + \gamma$) du diagramme d'équilibre.

La figure 4 représente une vue supérieure de l'ensemble corps de chambre-four porte-échantillon monté sur la platine goniométrique. Le corps

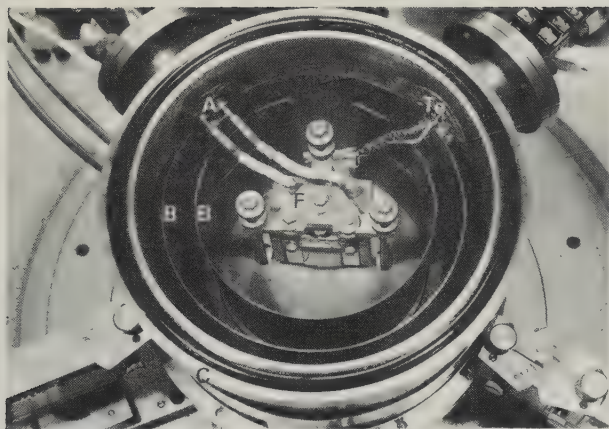


FIGURE 4

Disposition intérieure de la chambre haute température montée sur la platine goniométrique [Gantois, Frantz et Poirson (7)].

C - corps de chambre

B - boucliers thermiques

F - four porte-échantillon

A - arrivées de courant

T_e - thermocouples de régulation et de mesure de la température de l'échantillon.

de chambre cylindrique, refroidi par circulation d'eau, est percé de larges fenêtres recouvertes de béryllium facilement traversées par les rayons X. A la partie supérieure, un couvercle muni d'un raccord de grande dimension permet la liaison avec un groupe de pompage à grand débit. Dans ces conditions, le vide obtenu à l'intérieur de l'enceinte est de l'ordre de 10^{-5} torr. Des passages étanches sont aménagés pour l'arrivée du courant électrique nécessaire au chauffage du four et pour les différents thermocouples de régulation et de mesure de la température.

Lors des études de cinétique de transformation en condition isotherme, la course du compteur est limitée entre des positions angulaires extrêmes telles,

qu'il enregistre une raie de la matrice et une de la phase qui apparaît. Deux butées réglables, munies de minirupteurs qui inversent le sens de rotation du moteur de la platine goniométrique, sont placées de chaque côté du compteur qui décrit ainsi un balayage alternatif dans l'intervalle angulaire choisi. Il est alors facile de suivre l'évolution des intensités des deux phases en fonction de la durée de maintien à température constante.

3 - Mesure des intensités diffusées

Elles ont été effectuées dans l'enceinte maintenue sous vide utilisée également pour les essais à haute température. Les études de diffusion sont très longues et il est nécessaire de disposer d'un appareil entièrement automatique. On procède à une numération point par point sur le fond continu en présélectionnant un nombre d'impulsions constant. Le compteur, bloqué à une position déterminée, enregistre cette valeur. Il est couplé à une imprimante qui inscrit la durée de comptage après chaque mesure. Un dispositif d'avance automatique pas à pas déplace le compteur vers sa nouvelle position dès que les résultats de la mesure d'intensité sont transcrits sur le bloc enregistreur de l'imprimante. L'intervalle angulaire entre deux mesures consécutives est compris entre 1 et 3/10 de degré .

4 - Dosage d'une phase par analyse radiocristallographique quantitative

4.1 - Comparaison avec des mélanges de titre connu

C'est la méthode d'étalonnage la plus simple. Elle ne nécessite aucun calcul d'intensité. Il s'agit de déterminer la proportion d'un constituant A (ou d'une phase) dans une poudre contenant deux constituants A et B.

La technique expérimentale comprend les opérations suivantes :

- préparation de mélanges homogènes de poudres de A et de B en concentrations bien déterminées

- enregistrement du diagramme de diffraction des rayons X sur ces différents mélanges à l'aide d'un goniomètre à compteur
- mesure des intensités relatives des raies de Debye-Scherrer correspondant respectivement à A et à B
- enfin, tracé de la courbe d'étalonnage $R = f(P)$ donnant le rapport des intensités des deux phases dans le mélange $R = \frac{I_A}{I_A + I_B}$ en fonction de la concentration $P = \frac{V_A}{V_A + V_B}$.

Lorsque cette courbe d'étalonnage est connue, il suffit de mesurer le rapport des intensités des raies correspondant à A et à B pour déterminer les concentrations des deux phases contenues dans un mélange de titre inconnu. Le mélange doit être parfaitement homogène et les grains de poudre très fins et répartis entièrement au hasard.

Nous avons utilisé cette méthode pour tracer une courbe d'étalonnage relative au dosage de l'austénite résiduelle dans les aciers trempés (*). Cette étude a fait l'objet de plusieurs publications (8) (9) (10).

4.2 - Dosage d'une phase dans un mélange à partir du calcul

L'analyse radiocristallographique permet l'identification des différentes phases contenues dans une substance à partir de son diagramme de diffraction. Elle permet également le dosage de ces phases à partir de la mesure des intensités des raies de diffraction correspondant à chacune d'elles.

(*) Remarque Grâce à un procédé d'étalonnage direct dans lequel nous utilisons du fer pur pour représenter la phase α et, soit du nickel soit des alliages fer-nickel, pour représenter la phase γ , nous avons pu montrer que l'on obtient des résultats corrects, en valeur absolue, en utilisant la courbe d'étalonnage déterminée par le calcul dès l'instant que les phénomènes d'extinctions primaires et secondaires et de micro-absorption sont négligeables, c'est-à-dire que les dimensions des cristallites diffractants des deux phases sont de l'ordre du micron.

Le principe du dosage repose sur l'hypothèse de la proportionnalité de l'intensité diffractée I_α d'une raie d'une phase α à sa concentration volumique V_α dans le mélange :

$$I_\alpha = K_\alpha \cdot V_\alpha$$

Dans le cas où deux phases α et γ sont seules présentes dans l'alliage, la somme des volumes partiels est égale à l'unité :

$$V_\alpha + V_\gamma = 1$$

La connaissance des valeurs des constantes K_α et K_γ permet de tracer la courbe d'étalonnage $R = \frac{I_\gamma}{I_\gamma + I_\alpha}$ en fonction de $P = \frac{V_\gamma}{V_\gamma + V_\alpha}$. Cette courbe $R = f(P)$ est représentée graphiquement par l'équation :

$$R = \frac{\frac{K_\gamma}{K_\alpha} \cdot P}{\left(\frac{K_\gamma}{K_\alpha} - 1\right) P + 1}$$

C'est une hyperbole qui passe par les points $R = 0$, $P = 0$ et $R = 1$, $P = 1$. Dans cet intervalle ($P = 0$, $P = 1$) la concavité de la courbe est tournée vers le bas si K_γ est supérieur à K_α et vers le haut dans le cas contraire. Enfin, dans le cas particulier où les deux coefficients K_γ et K_α sont égaux, l'équation se ramène à une droite $R = P$.

Cette équation montre qu'il est avantageux d'utiliser une réflexion de la phase gamma possédant un coefficient K_γ grand par rapport à K_α pour mesurer une faible teneur de cette phase.

Il est utile de rappeler que les mesures expérimentales des rapports d'intensités sont d'autant plus proches des valeurs réelles que les réflexions ont des intensités et des positions angulaires plus voisines.

4.3 - Calcul des intensités diffractées

Lorsqu'une poudre très fine formée de cristallites d'orientations réparties au hasard est soumise à l'action d'un faisceau de rayons X monochromatiques d'intensité incidente constante, l'intensité diffractée de part et d'autre d'une direction de réflexion sélective s'écrit :

$$I_{\alpha} = k \cdot \frac{1}{v} \cdot F_{hkl}^2 \cdot m \cdot (L.P.) \cdot D(\theta) \cdot A(\theta) \cdot V_{\alpha}$$

$$I_{\alpha} = k \cdot K(\theta) \cdot A(\theta) \cdot V_{\alpha}$$

avec θ_{hkl} : *angle de Bragg*

F_{hkl} : *facteur de structure des plans (hkl)*

m : *facteur de multiplicité des plans (hkl)*

v : *volume de la maille du cristal*

$(L.P.)$: *facteur de Lorentz et de polarisation*

$D(\theta)$: *facteur de température de Debye-Waller*

$A(\theta)$: *coefficient d'absorption pour l'angle de Bragg considéré*

V_{α} : *volume de substance α irradié par les rayons X*

k : *une constante indépendante de la direction de Bragg considérée*

$K(\theta)$: *une fonction de θ .*

4.3.1. - Facteur de structure F_{hkl}

Le facteur de structure F_{hkl} d'une réflexion (hkl) est donné par la relation :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp. 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

où f_j est le facteur de diffusion de l'atome placé au point de coordonnées x_j, y_j, z_j .

Le nickel et l'austénite, tous deux de structure cubique à faces centrées, possèdent un facteur de structure :

$$F_{hkl} = 4 f(\theta)$$

pour les réflexions non éteintes.

Le facteur de structure de la ferrite, cubique centrée, vaut :

$$F_{hkl} = 2 f(\theta)$$

pour les raies (hkl) dont la somme des indices est paire.

4.3.2 - Facteur de diffusion atomique

Les valeurs des facteurs de diffusion pour les atomes de fer, de nickel et de molybdène sont tirées des Tables Internationales de Cristallographie (11). Ces facteurs sont des fonctions de $\sin \theta/\lambda$. Il faut faire intervenir un terme de correction car la longueur d'onde λK_α du cobalt (1,7889 Å) est très voisine des limites d'absorption K_α du fer (1,7433 Å) et du nickel (1,4880 Å).

L'expression complète du facteur de diffusion atomique est :

$$f(\theta) = f_o(\theta) + \Delta f'_K + i\Delta f''_K$$

avec

$f_o(\theta)$: facteur de diffusion atomique donné par la méthode de Thomas-Fermi

$\Delta f'_K$ et $\Delta f''_K$: parties réelles et imaginaires de la correction de dispersion

En pratique, nous avons employé les facteurs de structure atomique suivants :

dans le cas du fer

$$f(\theta) = f_o(\theta) - 3,96$$

dans le cas du nickel

$$f(\theta) = f_o(\theta) - 2,19$$

4.3.3 - Facteur de Lorentz et de polarisation (L. P.)

Le faisceau de rayons X, réfléchi sur un cristal monochromateur est partiellement polarisé. Compte-tenu du fait que nous n'utilisons, en pratique, que des rapports d'intensités, nous pouvons prendre pour les facteurs de Lorentz et de polarisation, l'expression simplifiée :

$$L.P. = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$$

où θ_m est l'angle de réflexion du faisceau sur le cristal monochromateur ; pour le rayonnement du cobalt, $\theta_m = 15^\circ 32'$.

4.3.4 - Facteur d'absorption

Le montage et les conditions expérimentales employés conduisent à un facteur d'absorption indépendant de l'angle de diffraction θ . Il a pour valeur :

$$A(\theta) = \frac{1}{2\mu\rho}$$

μ : coefficient d'absorption massique de l'absorbant

ρ : sa masse spécifique

4.3.5 - Facteur de Debye

Par suite de l'agitation thermique, la périodicité du réseau n'est pas parfaite et les faisceaux diffusés sont affaiblis dans le rapport :

$$D(\theta) = \exp. (- 2M)$$

avec

$$M = \frac{8\pi^2 \cdot \Delta\bar{X}^{-2} \cdot \sin^2\theta_{hkl}}{3\lambda^2}$$

$\Delta\bar{X}^{-2}$: déplacement quadratique moyen d'agitation thermique

4.4 - Etude sur échantillons compacts. Influence de l'état de surface (9).

L'étude sur des mélanges de poudres nous a permis de constater que le calcul et l'expérience conduisaient à la même courbe d'étalonnage pour des diamètres moyens de particules inférieurs à un micron. Il est évident que cette condition doit être remplie si l'on veut effectuer un dosage ne comportant aucune correction dans le cas des échantillons compacts.

En pratique, certains dosages - par exemple le dosage de l'austénite résiduelle dans un acier trempé - ne peuvent se faire que sur échantillon massif. Dans une telle étude, la détermination des intensités d'une seule réflexion de chaque phase est insuffisante : elle ne renseigne pas sur la validité du dosage. En particulier, lorsque la substance est cristallisée trop grossièrement ou lorsqu'elle présente une structure d'orientation privilégiée, la mesure de l'intensité des raies de cette phase n'a aucune valeur pour le dosage. Nous utilisons alors comme critère de l'influence négligeable des extinctions primaire et secondaire ou des orientations préférentielles, le fait que les valeurs mesurées des rapports d'intensités des raies de Debye-Scherrer d'une même phase coïncident avec les valeurs que donne le calcul effectué une fois pour toutes.

Lorsqu'il existe des extinctions primaires et secondaires, leur influence sera la plus marquée sur les raies correspondant aux plans de fort pouvoir réflecteur. Il y a toujours une très grande distorsion dans les cristaux d'un acier trempé ; la déformation plastique élimine pratiquement l'extinction primaire, surtout pour les raies les plus faibles. On a donc avantage à ne pas utiliser les réflexions $(111)_\gamma$ de l'austénite et $(110)_\alpha$ de la ferrite ou de la martensite ; ces réflexions, presque confondues, sont les plus affaiblies par le phénomène d'extinction.

Dans le cas du dosage sur échantillons compacts, il est indispensable de préparer leur surface dans des conditions sensiblement analogues à celles du polissage spéculaire utilisé couramment en métallographie microscopique : finissage à l'alumine 12 heures, à la poudre de diamant de 3 microns ou encore polissage électrolytique. En effet, des mesures effectuées sur une surface polie grossièrement, au papier potée 0 par exemple, conduisent à une diminution très importante des raies de la phase qui présente la dureté la plus faible. C'est ainsi que nous avons constaté une diminution apparente de la teneur en austénite pouvant atteindre 25 % entre une surface polie au diamant de 3 microns et la même surface traitée au papier potée 0. Il faut remarquer que cette diminution n'est qu'apparente et ne correspond pas à une transformation de l'austénite car un polissage ultérieur au diamant de 3 microns conduit à nouveau à la teneur observée lors du premier dosage.

V - SPECTROMETRIE MOSSBAUER (12)

1 - Généralités

L'effet Mössbauer est une méthode d'absorption nucléaire résonnante dans laquelle on irradie la substance à étudier par des photons gamma dont l'énergie est modulée par effet Doppler autour d'une valeur E_0 . Dans le cas du noyau de l'atome de ^{57}Fe , l'émetteur du rayonnement est déplacé à une vitesse v ce qui modifie d'une quantité $\Delta E = E_0 \cdot \frac{v}{c}$ l'énergie $E_0 = 14,4 \text{ KeV}$ de la transition entre le niveau nucléaire fondamental et le premier niveau excité.

La substance à étudier, transparente aux rayons gamma, contient des atomes de ^{57}Fe qui absorbent de façon résonnante les photons γ incidents d'énergie E_0 . Un compteur situé derrière l'absorbeur permet de mesurer le nombre de photons traversant ce dernier pour différentes valeurs de ν et d'en déduire la position des niveaux d'énergie nucléaire. Ces niveaux d'énergie sont perturbés par les interactions magnétiques et électrostatiques du noyau et du réseau.

Les interactions électrostatiques conduisent à deux types d'effets :

a) Le déplacement isomérique qui dépend de la taille du noyau dans ses différents états d'énergie et de la densité électronique des couches s de l'atome. Ces couches sont modifiées soit directement par action sur les électrons s eux-mêmes soit indirectement par effet d'écran des électrons d ou p. Il donne ainsi des informations sur la structure électronique de l'atome résonnant.

b) L'effet quadrupolaire qui est lié à la forme du noyau et reflète la symétrie de la distribution des charges électriques autour de l'atome résonnant considéré. Dans les métaux et alliages, il est généralement faible compte-tenu de l'effet d'écran important des électrons de conduction.

Les interactions magnétiques conduisent d'autre part à une levée complète de dégénérescence des niveaux nucléaires d'autant plus importante que le champ interne est plus grand. On observe alors en général six raies de transition. Lorsque plusieurs espèces d'atomes résonnants sont présentes simultanément, il est possible d'obtenir les proportions relatives de fer des différentes espèces à partir de l'intensité des raies. Ces intensités sont en effet proportionnelles au nombre d'atomes résonnants et à la probabilité f d'absorption résonnante (facteur de Debye-Waller). Elles permettront, en particulier, de suivre une cinétique d'apparition de précipités dans une matrice.

2 - Techniques expérimentales

Les spectres Mössbauer sont obtenus à l'aide d'un appareil "ELRON" à accélération constante associé à un analyseur "Intertechnique S.A. 41". La

source est constituée par du ^{57}Co dissous dans une matrice de palladium. Elle a une activité de 5 millicuries.

Les échantillons sont des feuilles métalliques d'une épaisseur voisine de 25 μ obtenues par amincissement mécanique puis électrolytique.

Les spectres sont étalonnés à l'aide d'une feuille de fer de 25 μ d'épaisseur fournie par la New England Nuclear Corporation. La largeur à mi-hauteur des raies de fer est de 0,25 mm/s.

Les spectres sont calculés sur ordinateur C.I.I. 10070 à l'aide d'une méthode des moindres carrés. Les pics ont une forme lorentzienne et le programme fournit la position, l'amplitude et la largeur à mi-hauteur de chaque raie ainsi que l'écart type sur ces grandeurs.

Un deuxième programme permet de calculer les spectres en imposant des relations linéaires entre les paramètres cherchés. Il permet, en particulier, de séparer des raies trop proches l'une de l'autre pour être calculées indépendamment.

CHAPITRE II

ETUDE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DES TRANSFORMATIONS DANS LES ALLIAGES BINAIRES FER-NICKEL

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

En 1949, Owen et Liu (13) ont publié le diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-nickel, pour des températures supérieures à 300°C (*figure 5*). Ils l'ont établi à l'aide de la diffraction des rayons X. Des périodes de revenu extrêmement longues sont nécessaires pour atteindre l'équilibre à basse température : 1 jour à 500°C, 6 semaines à 400°C, 40 ans à 300°C.

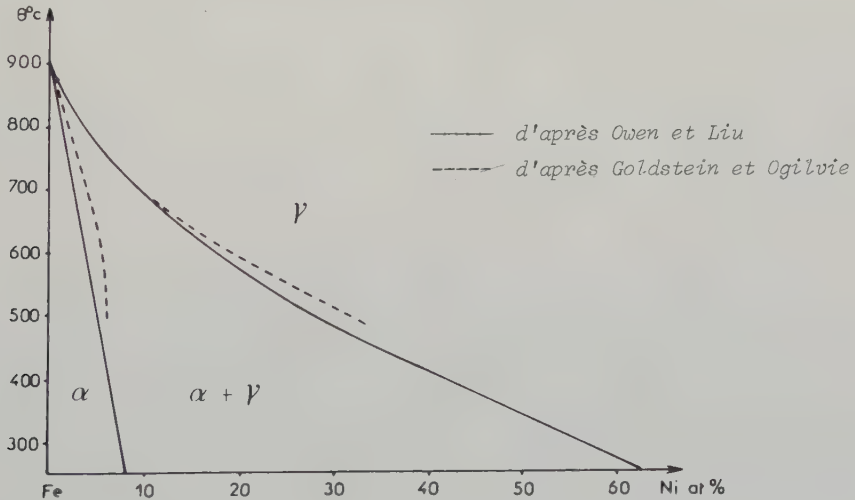


FIGURE 5 Diagramme d'équilibre des alliages fer-nickel

En 1965, Goldstein et Ogilvie (14) ont repris cette étude sur des couples de diffusion et sur des échantillons trempés et revenus. A l'aide d'un microanalyseur à sonde électronique, ils ont procédé à une légère rectification des limites de solubilité des phases α et γ aux températures supérieures à 500°C (figure 5).

Le diagramme d'équilibre fer-nickel met en évidence :

- un domaine de miscibilité complète du nickel dans le fer γ à haute température
- une solution solide α riche en fer dont le maximum de solubilité en nickel atteint environ 6 % à 500°C
- un domaine biphasé ($\alpha + \gamma$) d'autant plus étendu que la température est plus basse.

Jones et Pumphrey (15) ont suivi, par dilatométrie, l'évolution des transformations au cours de chauffage et de refroidissement continu avec des vitesses de 10°C/mn. Cette technique leur a permis de donner un diagramme métastable dont la caractéristique principale est une différence importante entre les températures de transformation au chauffage et au refroidissement (figure 6). De plus, il existe une ressemblance marquée entre les transformations sans diffusion dans le système fer-nickel et la transformation martensitique dans les aciers.

Quelques années plus tard (1956), Kaufman et Cohen (16) ont repris une analyse similaire par mesure de résistivité. Les températures M_S de début de formation de la martensite au refroidissement et A_S de début de formation de l'austénite au chauffage, ont été déterminées pour des teneurs en nickel comprises entre 9,5 et 33,2 at. %. Les vitesses de chauffage et de refroidissement étaient de 300°C/h.

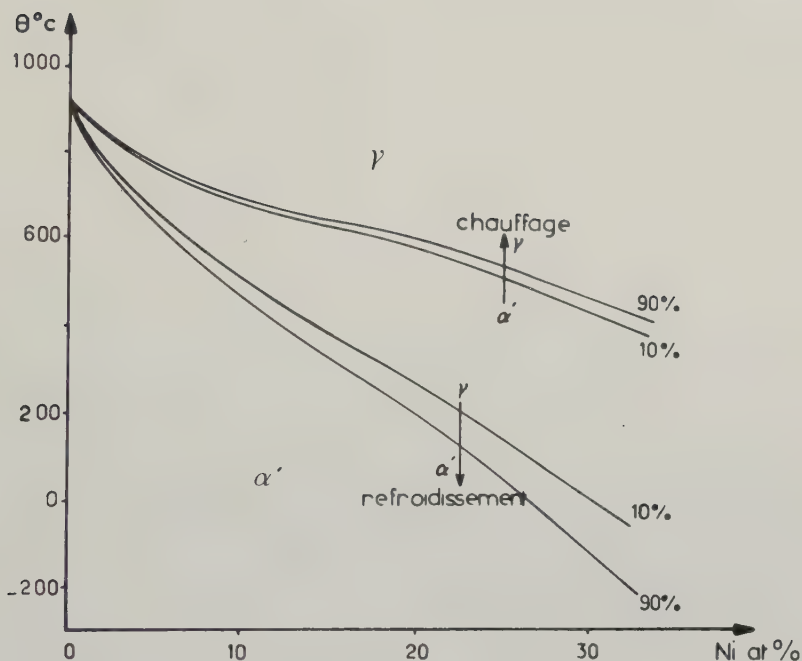


FIGURE 6

Diagramme des alliages fer-nickel (Jones et Pumphrey). Etats métastables atteints en condition anisotherme.

Par refroidissement continu, l'austénite donne une solution solide α' sursaturée, de même teneur en nickel que la phase-mère (17). Au cours de revenus isothermes dans le domaine biphasé ($\alpha + \gamma$), cette phase métastable α' se décompose en deux solutions solides de teneurs en nickel différentes ; à des températures équivalentes, les alliages initialement en phase γ ne se transforment pas.

Gilbert et Owen (18) ont étudié la transformation d'alliages fer-nickel, de teneurs en nickel s'élevant jusqu'à 15 %, en fonction de la vitesse de refroidissement. Aucun de ces alliages ne subit la transformation martensitique même pour une vitesse de refroidissement de trempe de 5500°C/s. C'est une phase α de même composition que l'austénite-mère qui se forme.

La trempe d'alliages fer-nickel (1 à 10 % Ni) à des vitesses allant jusqu'à 60.000°C/s. a permis à Swanson et Parr de trouver deux mécanismes de transformation qui se manifestent à des températures différentes (19). Le changement de forme observé prouve que le mécanisme de basse température est martensitique. La transformation de haute température, présumée massive, apparaît environ 50°C au-dessus de M_S . La vitesse critique de trempe, nécessaire pour obtenir une martensite, décroît quand la teneur en nickel croît ; c'est ainsi qu'elle atteint environ 30.000°C/s. pour 1 % de nickel alors qu'elle est de 15.000°C/s. dans l'alliage à 7 % Ni.

Des expériences à grande vitesse de refroidissement de trempe ont établi que le fer contenant moins de 0,0017 % de carbone subit une transformation martensitique à 750°C pour des vitesses de refroidissement supérieures à 35.000°C/s. (20). Lorsque la teneur en carbone atteint des taux compris entre 0,005 et 0,01 %, M_S tombe à 540°C et la vitesse critique de trempe est abaissée à 5000°C/s.

Yeo (21) a signalé que la température M_S d'un alliage Fe-22,4 % Ni contenant 0,008 % C dépend de la vitesse de refroidissement. Un refroidissement à l'air conduit à une température M_S (166°C) supérieure de 50°C à celle que l'on obtient après trempe à l'eau. Si l'on augmente la teneur en carbone jusqu'à 0,15 %, on observe une stabilisation pendant le refroidissement à l'air et les deux températures deviennent sensiblement identiques (60°C).

Dubrov (22) a observé directement la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ à l'aide d'un microscope métallographique muni d'une platine chauffante. Il a mis en évidence l'influence de la température d'austénitisation sur les mécanismes de la transformation au cours du refroidissement. En particulier, après une austénitisation à 900°C, la transformation est :

- massive dans les alliages contenant 5 à 10 % Ni
- martensitique lorsque la teneur est comprise entre 12 et 20 % Ni.

Une élévation de la température à 1200°C conduit à une extension du domaine de la transformation martensitique vers les basses teneurs en nickel.

Des teneurs en nickel inférieures à 4 % engendrent toujours une phase massive α que l'on appelle quelquefois "ferrite équiaxe". De 4 à 10 %, on trouve soit une phase massive α , soit une martensite massive α' . Les alliages contenant de 10 à 29,5 % Ni présentent une structure α' . Enfin, les plaques de martensite tendent à contenir des macles lorsque la teneur en nickel atteint 30 % (23).

La transformation massive est intermédiaire entre la diffusion pure qui apparaît à haute température où la mobilité des atomes est appréciable mais la force motrice faible et la transformation martensitique par cisaillement qui se produit à basse température où la mobilité des atomes est négligeable mais la force motrice considérable. Elle conduit à une structure caractérisée par des grains massifs irréguliers limités par des facettes. La transformation massive nécessite une diffusion à courte distance. Elle est activée thermiquement et un refroidissement rapide peut la supprimer. La variation d'énergie libre relative à la transformation massive est comprise entre 20 et 80 cal./mole alors qu'elle atteint 300 cal./mole dans la transformation martensitique massive (18).

P. Lacombe et ses collaborateurs (24) ont recherché l'influence de la composition et des traitements thermiques sur la structure des alliages fer-nickel par les méthodes micrographique, autoradiographique et potentiocinétique. Ces différentes techniques leur ont permis :

- de "préciser la nature des transformations au refroidissement comme au chauffage, ainsi que les structures à la température ambiante des alliages de compositions comprises entre 0 et 35 % de nickel".
- de mettre en évidence une "variation continue des mécanismes de transformation en fonction de la teneur en nickel" qui "a pour conséquence une évolution continue des structures observées à la température ambiante, entre la ferrite à grains d'orientation aléatoire du fer pur et la martensite des alliages à forte teneur en nickel".

"Cette étude confirme l'existence de liens étroits entre les mécanismes des transformations, les structures et le comportement des alliages fer-nickel au cours des traitements thermiques d'une part, la nature, la structure et l'énergie des interfaces de ces alliages d'autre part".

Il apparaît ainsi que la plupart des études entreprises sur ces alliages ont traité soit de l'évolution des structures au cours de chauffage et de refroidissement continus, soit des caractères morphologiques et cristallographiques de la martensite. Par contre, leur nombre est beaucoup plus restreint sur les transformations isothermes. Il nous a donc paru utile de compléter ce dernier point en suivant l'évolution des structures de trempe au cours de revenus isothermes. Par ailleurs, ce travail est un prologue à l'étude du vieillissement des aciers maraging.

II - ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE α' DES ALLIAGES FER-NICKEL A 15 et 20 % Ni.

La première partie de notre étude a porté sur l'observation de la structure de la phase α' obtenue à température ambiante, après deux traitements thermiques différents à savoir :

- un maintien de longue durée en phase γ pour faire grossir le grain austénitique suivi d'un refroidissement lent
- un court séjour dans le domaine austénitique suivi d'une trempe à l'eau
- 1 - Recuit de longue durée dans le domaine austénitique suivi d'un refroidissement lent

Les échantillons se présentent sous la forme de cubes d'environ 10 mm de côté. Ils sont portés à 1000°C pendant 30 heures dans un four sous vide de 10^{-5} torr ; ce traitement de longue durée a pour but de favoriser le grossissement du grain austénitique. Quant au refroidissement, il s'effectue durant sept heures à l'intérieur du four.

La surface de l'échantillon est d'abord polie mécaniquement sous jet d'eau à la polisseuse à plateaux rotatifs jusqu'au papier abrasif paraffiné n° 600, puis électrolytiquement dans un bain acéto-perchlorique de proportions 94 - 6 sous une tension de 18 volts. L'électrolyse exalte le relief et met en évidence la structure interne, de telle sorte qu'il n'est pas nécessaire de procéder à une attaque ultérieure.

La microscopie optique met en évidence de gros cristaux polygonaux dont les joints sont très marqués (*figure 7 a*). L'intérieur des grains est constitué de nombreux îlots de taille et de forme variables, subdivisés en plaquettes sensiblement parallèles (*figure 7b*). Chaque grain semble conserver son individualité et être limité par les anciens joints de l'austénite-mère. A certains endroits, marqués d'une flèche sur *la figure 7a*, les joints s'estompent ou semblent se confondre avec les sous-joints intérieurs. Les différentes plaquettes situées au voisinage des frontières viennent s'arrêter sur elles et provoquent quelquefois de légères perturbations qui donnent naissance à des dentelures.

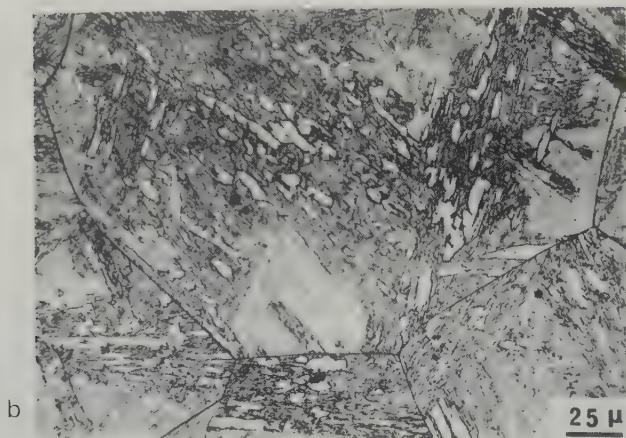
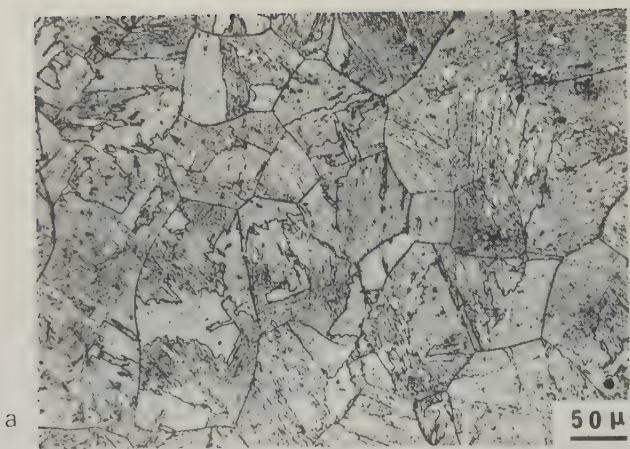


FIGURE 7

Microstructure des alliages Fe-Ni austénitisés pendant 30 heures à 1000°C et refroidis lentement. Structure intermédiaire entre la ferrite équiaxe et la martensite massive α'

a) Fe-15 % Ni

b) Fe-20 % Ni

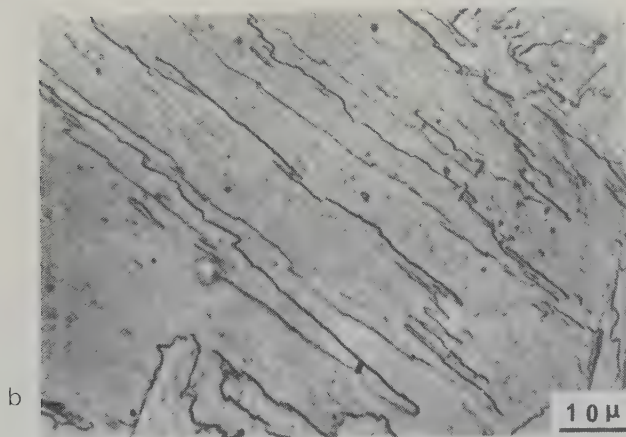
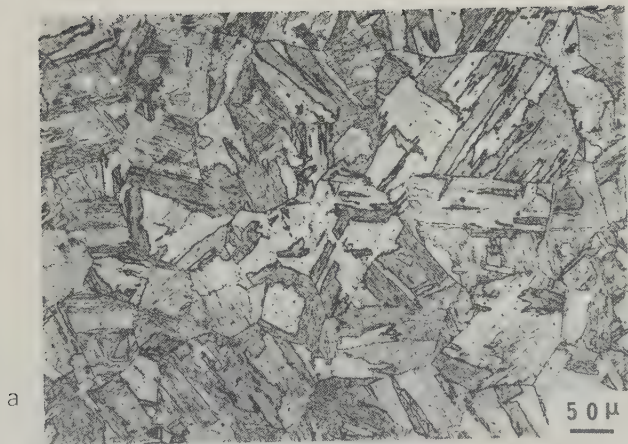


FIGURE 8

Alliage Fe-15 % Ni austénitisé pendant 30 minutes à 1000°C puis trempé à l'eau. Attaque au nital à 4 %. Martensite massive α' caractérisée par des joints de grains très déchiquetés.

a) Vue d'ensemble de la structure

b) Détails de la sous-structure d'un îlot de martensite.

La structure obtenue est donc intermédiaire entre celle de la martensite massive α' des alliages trempés, caractérisée par des joints déchiquetés comme nous le verrons plus loin, et la ferrite équiaxe des échantillons de faible teneur en nickel.

2 - Recuit de courte durée dans le domaine austénitique suivi d'une trempe à l'eau

Après un maintien d'austénitisation de 30 minutes à 1000°C, les échantillons sont trempés dans l'eau à 20°C. La surface subit la même finition que lors du traitement précédent. Le polissage électrolytique, effectué dans des conditions identiques, ne permet pas de mettre en évidence la structure interne. Il faut alors procéder à une longue attaque chimique au nital.

2.1 - Microscopie optique

Les micrographies optiques de la figure 8, comparées à celles de la figure 7, montrent que les frontières régulières entre les grains ont à peu près disparu. La microstructure obtenue par trempe est une martensite massive α' dont le faciès est très différent de celui de la martensite aciculaire classique des aciers au carbone trempés. Elle se présente sous la forme de gros grains irréguliers avec des joints très déchiquetés (figure 8a). Ces grains sont constitués par de nombreux blocs généralement allongés, qui sont eux-mêmes composés de fines plaquettes de martensite (figure 8b). Les joints dentelés des grains α' représentent les zones de contact des différents paquets de plaques situés dans deux cristaux contigus.

2.2 - Microscopie électronique

La microscopie électronique par transmission sur lames minces d'un alliage fer-nickel à 20 % de nickel, trempé de 1000°C, révèle une microstructure

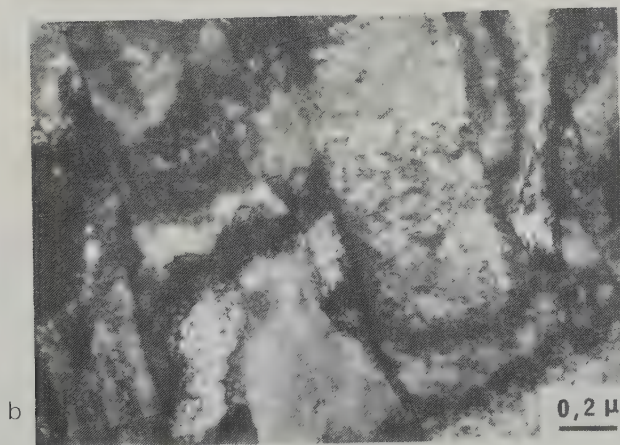
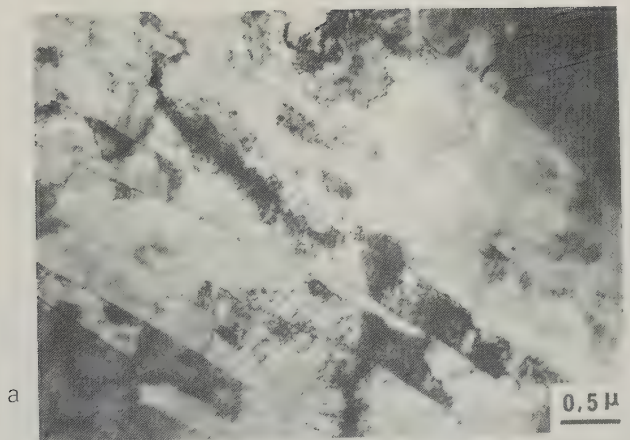


FIGURE 9

Micrographies électroniques sur lames minces. Alliage Fe-20 % Ni trempé de 1000°C

- a) Structure de microbandes ou de lattes caractéristique de la martensite massive α'
- b) Dislocations à l'intérieur des microbandes.

de lattes ou d'aiguilles (*figure 9a*). Aucun maillage n'est visible - Cette structure ressemble beaucoup à celle des échantillons de fer pur très écroui (25) dans lesquels des microbandes apparaissent à partir d'un certain taux de déformation et finissent par s'étendre à tout l'échantillon - Les bandes contiennent une grande densité de dislocations (*figure 9b*). Leur largeur moyenne est voisine de $1\ \mu$ mais varie avec le traitement thermique initial. Elles sont rassemblées en groupes à l'intérieur desquels les différents éléments sont parallèles entre eux.

2.3 - Diffraction des électrons

Lorsqu'ils sont effectués à partir de quelques aiguilles, les clichés de diffraction des électrons indiquent souvent la présence de deux ou plusieurs coupes identiques très faiblement décalées. Si le nombre d'aiguilles concernées est plus grand, de petits arcs d'anneaux de Debye-Scherrer pourront être décelés. Cette observation montre que les microbandes sont faiblement désorientées les unes par rapport aux autres et qu'elles sont séparées par des frontières qui font de petits angles à l'intérieur d'un bloc donné.

La diffraction des électrons à partir d'une plage contenant deux blocs contigus montre très souvent deux plans de coupe différents qui admettent une direction $[110]$ commune, par exemple :

$$(111)\alpha_1 // (001)\alpha_2$$

$$[110]\alpha_1 // [110]\alpha_2$$

ou

$$(311)\alpha_1 // (511)\alpha_2$$

$$[110]\alpha_1 // [110]\alpha_2$$

Ces relations et la détermination des traces du plan d'interface, effectuée sur de nombreuses coupes, attestent que les blocs voisins admettent un plan $\{110\}$ α comme plan d'interface et qu'ils sont séparés par des frontières formant de grands angles.

D'autres auteurs ont observé des structures analogues :

- Dans le cas d'un alliage fer-nickel à 16 % de nickel, Speich et Swann (26) ont montré que la martensite massive se compose d'un certain nombre de cellules en position de macles dont les parois sont sensiblement parallèles aux plans $\{110\}$. A l'intérieur de ces cellules apparaît un autre réseau de sous-cellules très faiblement désorientées les unes par rapport aux autres et dont les parois sont également parallèles aux plans de glissement $\{110\}$.

- J.M. Haudin, G. Frade et P. Lacombe (27) ont constaté que la martensite d'un acier inoxydable austéno-martensitique se présente sous forme de paquets d'aiguilles faiblement désorientées les unes par rapport aux autres. Dans certains cas, ces auteurs notent une relation de macle entre deux blocs contigus.

2.4 - Analyse radiocristallographique

Lorsque la teneur en nickel reste inférieure à 25 % environ, le diagramme métastable de Jones et Pumphrey (*figure 6*) met en évidence une température M_F de fin de transformation martensitique située au-dessus de 20°C.

Des clichés de rayons X au diffractomètre à compteur ne décèlent aucune trace d'austénite mais uniquement la présence d'une phase de type α dans les deux alliages étudiés et pour les deux traitements thermiques considérés. Cette martensite est cubique centrée et se distingue ainsi de la martensite quadratique des aciers au carbone.

Le tableau II.1 donne les intensités relatives calculées des différentes réflexions de la ferrite ou de la martensite d'un acier non allié (9) :

Tableau II.1

<i>Réflexion</i>	<i>Intensité</i>
$(200)_{\alpha}$	8,74
$(211)_{\alpha}$	19,05
$(220)_{\alpha}$	8,56

Dans le cas des alliages trempés à l'eau après un court séjour en phase γ , les rapports des intensités mesurées des réflexions de la martensite α' sont sensiblement identiques aux rapports calculés.

Par contre, nous notons une différence assez marquée dans le cas de l'alliage refroidi lentement après un traitement d'austénitisation de longue durée. Les rapports d'intensité ont des valeurs assez éloignées de celles des intensités théoriques ; cette anomalie provient d'une cristallisation plus grossière de l'échantillon qui produit des phénomènes d'extinction primaire.

III - ETUDE, AU MICROSCOPE METALLOGRAPHIQUE, DE LA STRUCTURE DE REVENU DE LA

MARTENSITE MASSIVE α' D'UN ALLIAGE Fe-15 % Ni.

Après avoir observé la morphologie de la martensite massive α' , nous avons porté notre attention sur son revenu à des températures situées dans le domaine biphasé ($\alpha + \gamma$) du diagramme de Owen et Liu. Des maintiens isothermes à 500 et 550°C sont effectués sur des alliages à 15 % de nickel pendant des périodes de plus en plus longues. Ils sont interrompus brutalement par une trempe

à l'eau. Le polissage électrolytique exalte le relief comme dans un des cas vus précédemment. Nous pouvons alors admettre que de longues périodes d'austénitisation suivies d'un refroidissement lent entraînent des hétérogénéités de composition qui peuvent résulter d'une légère diffusion des éléments dans les joints et les sous-joints.

1 - Revenu isotherme à 500°C

Il est très difficile de distinguer des changements dans l'aspect micrographique au cours des premières heures du revenu à 500°C. La seule observation à noter est un meilleur contraste des sous-joints qui permet une bonne résolution de l'intérieur des grains.

Des périodes de revenu plus longues, par exemple de 20 heures, sont nécessaires pour que l'on observe une évolution significative. La micrographie correspondante (*figure 10a*) révèle de nombreuses lignes ponctuées, sensiblement parallèles et plus ou moins continues qui sillonnent les cristaux. Les joints et les sous-joints de la matrice sont fortement accentués par l'apparition de l'austénite qui se dépose en couche mince à leur surface.

2 - Revenu isotherme à 550°C

Nous avons suivi l'évolution de la structure après différentes durées de revenu à 550°C allant jusqu'à 36 heures. La transformation est plus rapide que précédemment car la température plus élevée augmente la vitesse de diffusion du fer et du nickel. Il en résulte que les modifications structurales sont plus faciles à mettre en évidence.

Les micrographies 10b, 10c et 10d correspondent respectivement à des maintiens isothermes de 4, 20 et 36 heures.

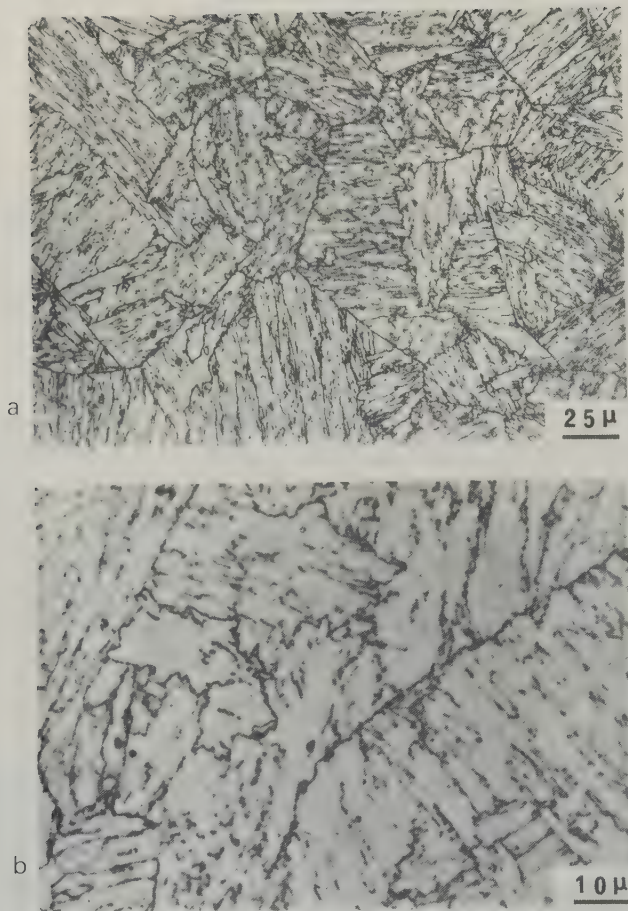
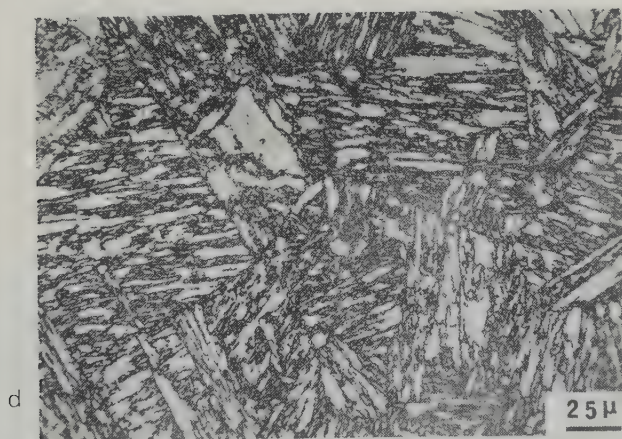
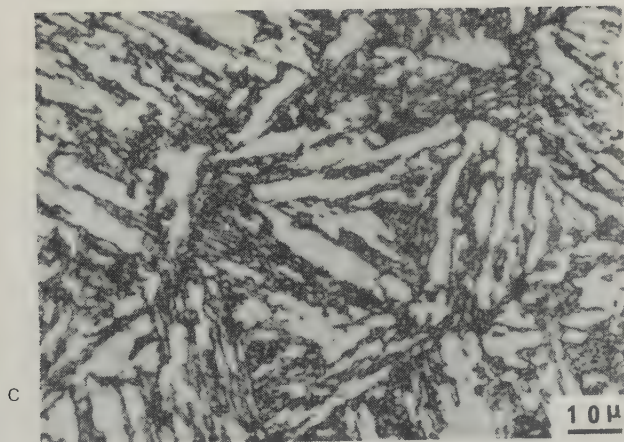


FIGURE 10

Evolution de la structure au cours du revenu d'un alliage Fe-15 % Ni préalablement trempé de 1000°C

- a) Revenu de 20 h. à 500°C Mise en évidence de la sous-structure*
- b) Revenu de 4 h. à 550°C Germination de l'austénite sur les joints et les sous-joints de la martensite.*



c) Revenu de 20 h. à 550°C

d) Revenu de 36 h. à 550°C Croissance des plages
d'austénite au cours du
revenu.

Des durées de revenu assez courtes (4 heures) montrent que l'austénite se forme tout d'abord sur les joints de grains, puis à la limite des différents blocs et enfin à l'intérieur même des blocs. A fort grossissement, on remarque des taches noires d'austénite, très nombreuses et de très petite taille, dispersées dans un réseau finement esquissé. Ainsi, la structure interne de la martensite ressort nettement (*figure 10b*).

Un maintien de 20 heures à 550°C provoque une forte augmentation de la surface des zones foncées d'austénite qui envahissent l'échantillon au fur et à mesure que le revenu est prolongé. Sur *la micrographie 10c*, prise à fort grossissement, on découvre des domaines clairs, apparemment sans austénite, entourés par des régions grises complexes qui proviennent de la croissance des germes observés au début du revenu. Ces zones complexes sont constituées de micro-domaines clairs, bordés par des frontières noires dont l'épaisseur ne semble pas uniforme.

La micrographie 10d indique un stade de transformation très avancé, proche de l'équilibre.

IV - ETUDE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE DE L'EVOLUTION STRUCTURALE DE L'ALLIAGE

Fe-20 % Ni AU COURS DE REVENUS ISOTHERMES.

La microscopie optique a permis de déceler une structure de revenu complexe, très finement divisée. Ce phénomène ne doit pas nous surprendre si l'on se rappelle les caractères morphologiques d'une martensite massive.

Pour saisir le mécanisme de formation de l'austénite et sa croissance, nous avons consacré une étude plus approfondie à l'évolution de l'alliage à 20 % de nickel, trempé de 1000°C puis revenu à 500°C :

- les traitements thermiques sont effectués dans des ampoules scellées sous vide
- les échantillons sont maintenus à la température désirée pendant des durées croissantes puis trempés dans l'eau à 20°C
- les lames minces sont préparées par les techniques d'aminçissement décrites dans le premier chapitre, puis examinées au microscope électronique.

1 - Etude de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$

La martensite massive α' est constituée de paquets de lattes ou d'aiguilles parallèles possédant des frontières plus ou moins nettes, dépendant de l'angle formé par les plaquettes de cisaillement avec le plan de coupe de la préparation.

Les premiers instants du revenu sont caractérisés par une accentuation de la structure en microbandes, due à une réorganisation des dislocations de la structure écrouie de la matrice martensitique. Ce phénomène est lié aux valeurs plus élevées des angles existant entre les différentes bandes. Les frontières sont de ce fait plus distinctes.

Presque en même temps, des taches sombres apparaissent au voisinage des joints ; elles se forment d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. La microdiffraction des électrons associée à l'examen en fond noir montrent clairement que les petites aiguilles noires sont formées d'austénite.

Pour des durées de revenu faibles, l'austénite se présente toujours sous forme de petites aiguilles noires. Par contre l'aspect général de la microstructure peut varier suivant le plan de coupe considéré :

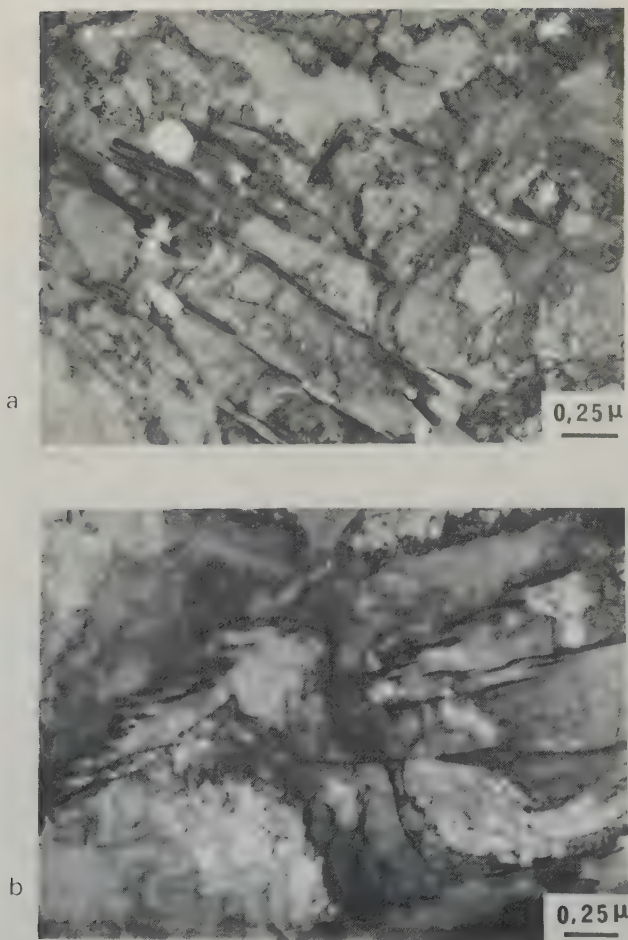
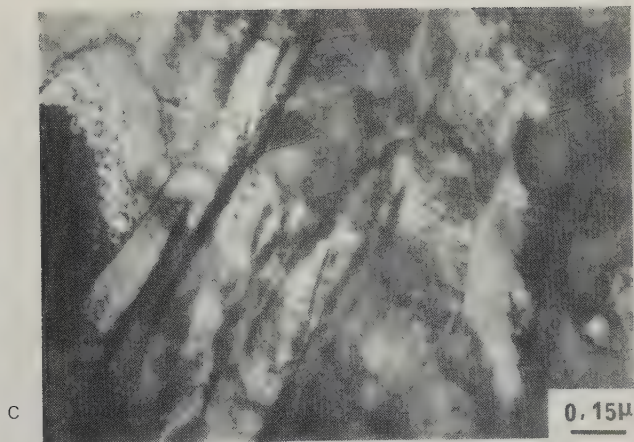


FIGURE 11

Alliage Fe-20 % Ni trempé de 1000°C. Revenu de 30 mn. à 500°C. Aspect général de la microstructure.

a et b - Apparition de nombreux îlots d'austénite (en noir sur la micrographie) à l'interface entre les microbandes α'



- c - Des aiguilles d'austénite se forment quelque-
fois à l'intérieur des bandes de martensite.

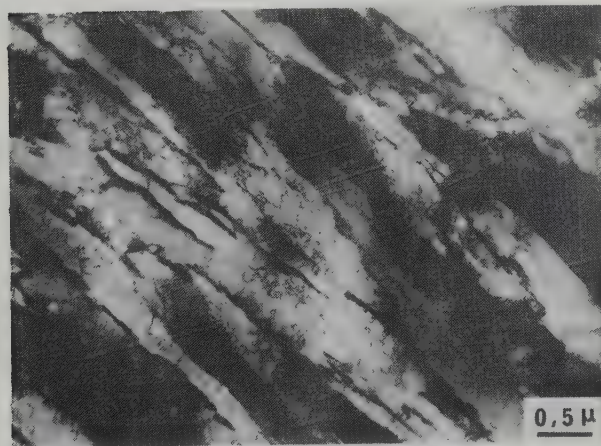


FIGURE 12

*Fe-20 % Ni. Vue d'ensemble de la structure après un
maintien isotherme de 4 heures à 500°C.*

- aiguilles noires, allongées parallèlement à l'interface, qui soulignent très nettement la séparation entre deux microbandes α' (*figure 11a*)
- nombreuses petites aiguilles parallèles, issues d'un même joint et qui semblent croître vers l'intérieur de la plaquette en conservant un angle constant avec le joint (*figure 11b*). Cette observation pourrait résulter du fait que le plan de coupe est très proche de l'interface (110).
- quelquefois ces aiguilles sont observées à l'intérieur des plaquettes de martensite. Cependant, l'orientation générale reste conservée (*figure 11c*).

La micrographie de la *figure 12* donne une vue d'ensemble de la structure après un revenu de 4 heures à 500°C. Les différentes plaquettes de la matrice se distinguent très bien. De même, la répartition de l'austénite le long de ces bandes est parfaitement visible.

Des durées de revenu plus longues entraînent une augmentation des zones d'austénite qui soulignent les joints de plus en plus nettement mais d'une manière discontinue (*figure 13a*). Ce phénomène se manifeste fréquemment par la formation d'une rangée de petits îlots, allongés et orientés dans la même direction. C'est ainsi que la lisière présente l'aspect d'une bande renforcée à intervalles réguliers.

La *figure 13b* indique deux séries de bandes α' séparées par un joint commun. L'austénite forme des aiguilles allongées dans le sens des cristallites de la matrice et dont l'épaisseur est maximale dans la frontière commune. Dans un coin de la micrographie, un rassemblement de petits amas noirs reflète la structure discontinue de l'austénite mais également son orientation par rapport à la martensite.

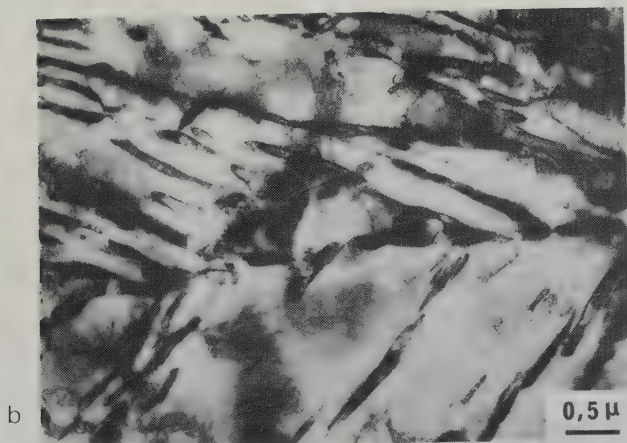


FIGURE 13

a et b - Fe-20 % Ni. Revenu de 16 heures à 500°C

- *croissance orientée des aiguilles d'austénite*
- *restauration de la structure écrouie*
- *formation de micro-blocs à l'intérieur des bandes de la matrice.*

La micrographie 14 représente une section des aiguilles d'austénite ; elle met en évidence un grand nombre d'ilôts qui ont tendance à s'aligner et à se rejoindre latéralement pour constituer une plaquette. Dans certaines plages, les lamelles sont larges et paraissent dédoublées. Elles présentent l'aspect d'une zone centrale claire entourée de deux bandes foncées. Il est possible de faire un rapprochement avec l'aspect micrographique de la perlite observée par B. Jungmann (6) et de supposer que les lamelles sont inclinées par rapport à la direction du faisceau d'électrons. Elles apparaissent alors anormalement épaisses.

Un maintien isotherme à 500°C de très longue durée, conduit à la structure d'équilibre ($\alpha + \gamma$) constituée de bandes alternées de ferrite claire et d'austénite foncée rappelant la perlite lamellaire des aciers (*figure 15*). Les proportions des deux phases sont sensiblement équivalentes comme le laisse prévoir le diagramme d'équilibre. L'épaisseur moyenne des plaquettes de phase γ est voisine de 0,2 μ . Certaines de ces plaquettes forment des bandes régulières d'épaisseur constante et peuvent atteindre des longueurs de 5 à 10 microns alors que d'autres, à contours plus accidentés, semblent provenir d'une juxtaposition de petites aiguilles accolées dont les faces alignées sont parallèles entre elles. Une croissance latérale conduit à la formation de plaquettes.

En résumé, des observations répétées ont permis d'établir que la germination de l'austénite se produit sur de nombreux sites répartis principalement dans les interfaces α'/α' . Ainsi, une grande quantité de germes de la nouvelle phase prennent naissance à partir d'un seul cristallite de la matrice, si bien que les distances auxquelles doivent diffuser les atomes de fer et de nickel sont très diminuées.

L'étude de la distribution des sites de nucléation en fonction de la température dans les alliages susceptibles de présenter un phénomène de précipitation fait généralement apparaître, aux températures élevées, une germination préférentielle sur les joints de grains. Par contre, aux températures plus basses, la répartition des germes est plus uniforme et la germination s'effectue aussi bien à l'intérieur des cristaux que sur les joints de grains. Les alliages

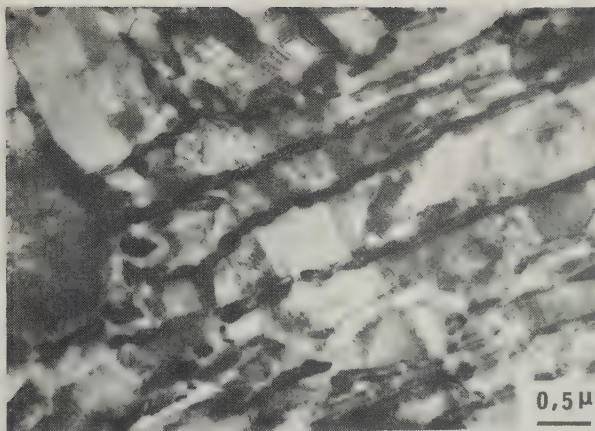


FIGURE 14

Mise en évidence des différentes aiguilles d'austénite qui se développent à partir de l'interface α'/α

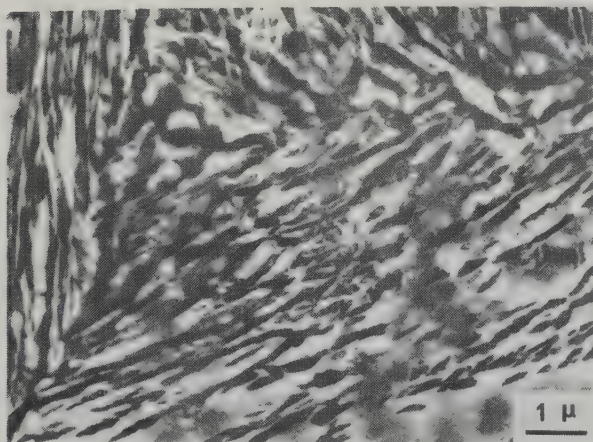


FIGURE 15

Fe-20 % Ni. Revenu de 150 heures à 500°C

Structure ($\alpha + \gamma$) proche de l'équilibre. Alternance de microbandes de ferrite et d'austénite.

fer-nickel trempés présentent une structure de lattes étroites. Le rapport surface/volume est élevé. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir au début une nucléation sur les joints de grain de la matrice à une température relativement proche de la température d'équilibre $\alpha \leftrightarrow \gamma$.

Les germes ayant atteint leur taille critique deviennent stables et croissent. Ils tendent à former des aiguilles, d'orientation bien définie par rapport à la martensite, qui s'allongent, grossissent et finissent par se rejoindre pour donner des plaquettes.

2 - Evolution de la structure de la martensite massive α' . Restauration.

Parallèlement à la formation et à la croissance de l'austénite, on observe un perfectionnement de la structure dans certaines régions, un réarrangement des dislocations et finalement l'apparition d'une structure cellulaire à l'intérieur des bandes de la matrice (*figure 11a et 13a*). Les cellules ainsi formées sont séparées par des sous-joints plus ou moins nets, formés d'un réseau de dislocations qu'on peut encore résoudre dans certains cas. D'autres fois, l'accumulation des dislocations forme de véritables sous-joints qu'il est impossible de résoudre. Des dislocations sont visibles à l'intérieur de certains blocs. D'autres en sont totalement exempts et ressemblent à de véritables embryons de cristaux de recristallisation. Les micro-blocs se rencontrent à l'intérieur des bandes de la martensite mais, en général, ne s'étendent pas à l'extérieur. On s'attendrait à ce que la structure évolue et recristallise. En fait, le stade de recristallisation n'est pas atteint mais uniquement un stade limite de restauration avec des embryons de recristallisation en certains endroits.

Nous avons rappelé précédemment que la structure de la martensite α' pouvait être comparée à la structure d'écrouissage du fer électrolytique. J.P. Hilger a montré qu'au cours d'un revenu à des températures de 450 - 550°C, ces

structures d'écrouissage se restaurent puis, après une période d'incubation d'autant plus importante que la température est plus basse et le degré d'écrouissage plus faible, recristallisent partiellement (25).

Les structures de revenu des alliages binaires fer-nickel ressemblent à celles des métaux purs écrouis et restaurés. Cependant, la recristallisation y est à peine perceptible. En effet, dans le cas de ces alliages, un autre phénomène vient se superposer à celui dont nous venons de parler : la formation de l'austénite à l'interface α'/α' entre les bandes de la matrice. Il y a alors compétition entre l'apparition de l'austénite et le grossissement de quelques cellules qui jouent le rôle de germes de recristallisation. Aux températures voisines de 500°C, la germination de l'austénite commence très rapidement et s'effectue, de préférence, sur les sous-joints séparant deux plaquettes de martensite. Les îlots de phase γ constituent des barrières qui s'opposent à la propagation des dislocations et le front de recristallisation passe difficilement d'une bande à l'autre.

V - RELATIONS D'ORIENTATION ENTRE L'AUSTENITE ET LA FERRITE DANS LA STRUCTURE

BIPHASEE ($\gamma + \alpha$), FORMEE A PARTIR DE LA MARTENSITE MASSIVE α' SURSATUREE.

1 - Relations d'orientation établies dans le cas des transformations martensitiques dans les alliages fer-nickel.

La transformation martensitique directe, obtenue par refroidissement depuis le domaine austénitique, peut se faire (28) :

- soit par un mécanisme de Kurdjumov-Sachs lorsqu'elle se produit au-dessus de la température ambiante
- soit par un mécanisme de Nishiyama-Wassermann lorsqu'elle se fait au-dessous de 20°C.

Les figures 16 et 17 représentent les stéréogrammes donnant les pôles de la martensite ou de la ferrite en relation avec les pôles de l'austénite en accord respectivement avec les relations d'orientation de Kurdjumov-Sachs (K.S.) et de Nishiyama-Wassermann (N.W.).

Ces relations montrent que la martensite se forme le long des plans de densité maximum de la matrice austénitique. Les relations d'orientation observées entre les deux phases sont assez similaires dans les deux systèmes. Un plan compact $\{111\}_{\gamma}$ de l'austénite est sensiblement parallèle à un plan $\{011\}_{\alpha}$ de la martensite dans chaque cas :

$$(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$$

Dans ces plans, les directions relatives des axes du cristal varient entre les positions extrêmes :

$$\langle 01\bar{1} \rangle_{\gamma} // \langle 11\bar{1} \rangle_{\alpha} \quad \text{dans la relation de K.S.}$$

et

$$\langle 11\bar{2} \rangle_{\gamma} // \langle 01\bar{1} \rangle_{\alpha} \quad \text{dans la relation de N.W.}$$

Ces deux relations diffèrent par une rotation de $5^{\circ}30'$ environ autour d'un axe $\{111\}_{\gamma}$ de l'austénite (29).

La microscopie électronique sur lames minces de l'alliage Fe-20 % Ni revenu à 500°C , a mis en évidence la germination localisée de l'austénite et sa croissance sous forme d'aiguilles d'orientation bien définie. Après un revenu de longue durée dans le domaine biphasé ($\gamma + \alpha$), la structure de bandes, souvenir du cisaillement de la transformation martensitique $\gamma \rightarrow \alpha'$, demeure toujours présente. Dans ces conditions, il nous a paru intéressant de vérifier si des relations d'orientation existent entre les deux phases et si elles se rattachent à l'un ou à l'autre des deux mécanismes précités.

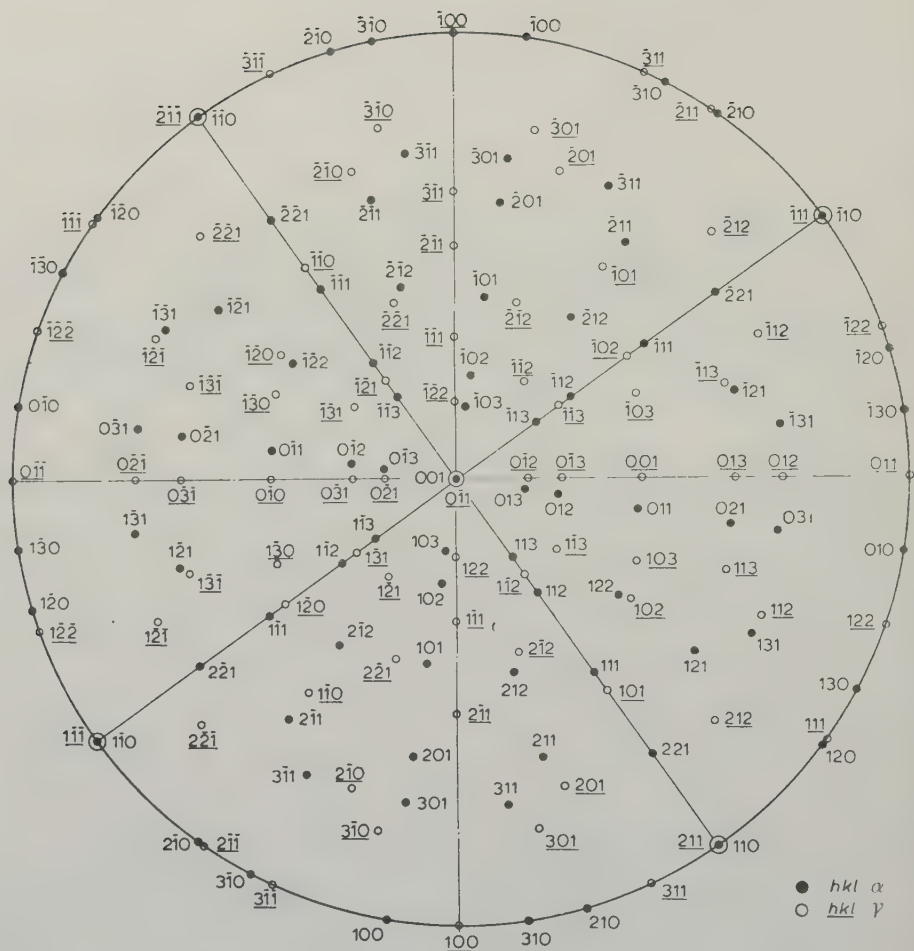


FIGURE 17

Stéréogramme définissant les positions des pôles de la martensite C.C. par rapport à celles des pôles de l'austénite C.F.C., en accord avec les relations d'orientation de Nishiyama-Wassermann (30)

$$\begin{aligned} (001)_{\alpha} // (\bar{0}\bar{1}1)_{\gamma} \\ (\bar{1}10)_{\alpha} // (\bar{1}11)_{\gamma} \\ (110)_{\alpha} // (211)_{\gamma} \end{aligned}$$

2 - Détermination des relations d'orientation entre les phases α et γ obtenues au cours du revenu de la martensite α' .

Les clichés de microdiffraction des électrons ont été réalisés sous une tension de 100 KV sur des plages qui contiennent les deux phases α et γ . Malgré l'utilisation de diaphragmes de très petite ouverture, nous avons été gêné fréquemment par le dédoublement des taches de la matrice. Il s'est alors avéré délicat de choisir entre les différentes taches pour rechercher les relations angulaires entre les plans appartenant aux deux phases.

L'interprétation des diagrammes s'effectue en utilisant les stéréogrammes des figures 16 et 17. Nous observons quelquefois des orientations remarquables qui permettent une lecture directe. Les clichés de diffraction des figures 18 et 19 en sont deux exemples typiques. Ils correspondent à une durée de revenu de 16 heures.

Le premier cliché (figure 18) montre une coupe $(11\bar{1})_{\alpha}$ du réseau réciproque de la phase α parallèle à une coupe $(10\bar{1})_{\gamma}$ du réseau réciproque de la phase γ . L'axe $[011]_{\alpha}$ de la martensite est confondu avec l'axe $[111]_{\gamma}$ de l'austénite. Dans cet exemple, la relation de K.S. est vérifiée directement.

Le deuxième cliché (figure 19) indique le parallélisme des plans $(011)_{\alpha}$ et $(111)_{\gamma}$. La comparaison des relations angulaires entre les directions principales mesurées dans ces coupes à celles que l'on obtient à partir des stéréogrammes permet de vérifier à nouveau que la relation de K.S. est suivie.

Sur douze clichés que nous avons exploités, neuf présentent la relation d'orientation de K.S. et trois celle de N.W. Ces résultats sont à rapprocher d'une étude récente sur un acier austénito-martensitique (27). Les auteurs analysent la structure et le mécanisme de formation de la martensite à partir de l'austénite et font intervenir à la fois la relation de K.S. et celle de N.W. pour interpréter leurs résultats.

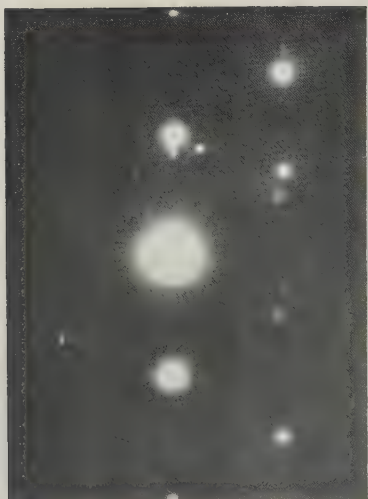
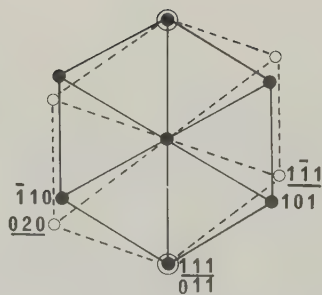


FIGURE 18

Cliché à orientation remarquable (K.S.).



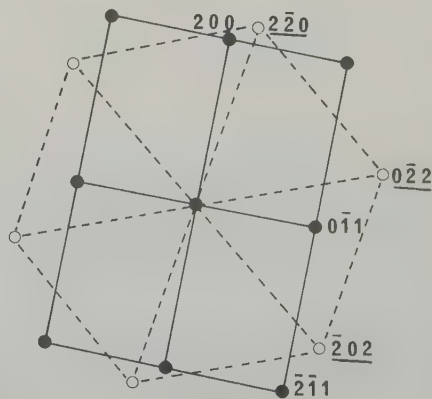
$$(11\bar{1})_{\alpha} // (10\bar{1})_{\gamma}$$

$$[011]_{\alpha} // [111]_{\gamma}$$



FIGURE 19

Cliché de diffraction électronique



$$(011)_{\alpha} // (111)_{\gamma}$$

Les relations angulaires entre les phases α et γ indiquent que ce cliché obéit à la relation d'orientation de K.S.

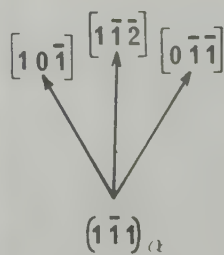
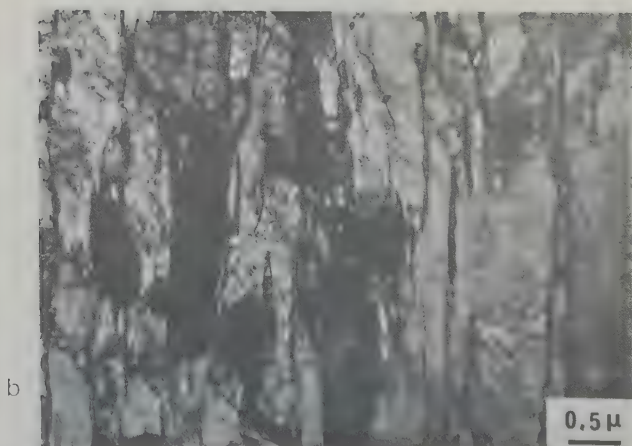
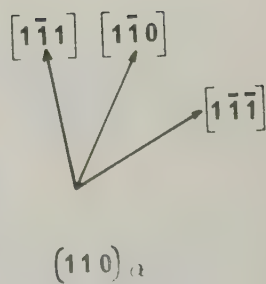
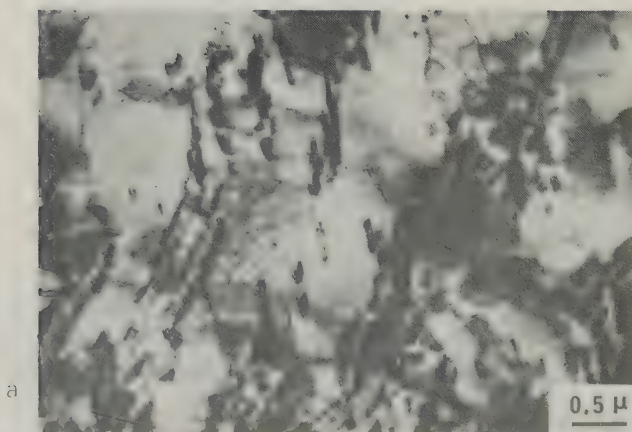
3 - Détermination des plans et des directions de croissance de l'austénite.

La diffraction des électrons a établi le parallélisme des plans et des directions de densité maximum dans les réseaux cristallins de l'austénite C.F.C. et de la martensite ou de la ferrite C.C.L'orientation de la micrographie au moyen du cliché de diffraction correspondant, devrait nous permettre de préciser les directions de croissance de l'austénite.

Nous déterminons tout d'abord le plan de coupe $(hkl)_\alpha$ de la préparation, puis l'axe de bandes dans ce plan (ou direction $[uvw]$ de l'interface). Nous nous assurons que cette direction correspond à l'intersection d'un plan $\{110\}_\alpha$ de la matrice avec le plan de coupe $(hkl)_\alpha$ et nous en déduisons leur inclinaison. La connaissance des positions relatives de ces deux plans et l'examen de la largeur des plaquettes d'austénite permettent de vérifier que la croissance s'effectue principalement dans l'interface $(110)_\alpha$.

Il nous reste à préciser les directions de croissance. Il faut trouver un plan de coupe $(110)_\alpha$ pour avoir quelque chance d'observer l'aspect micrographique des plages d'austénite. La micrographie de la figure 20a représente une telle coupe, orientée d'après le cliché de diffraction de la martensite. La phase γ n'est pas constituée par des bandes continues mais par des alignements de petits îlots qui ont sensiblement une forme de parallélogramme et dont les côtés sont parallèles aux directions de densité maximum $\langle 111 \rangle_\alpha$ de la matrice. Ces îlots, de même orientation, sont très proches les uns des autres et ont tendance à s'aligner :

- soit suivant une direction $[111]_\alpha$ s'ils se placent bout à bout
- soit suivant une direction $[110]_\alpha$ s'ils sont côte à côte et si les vitesses de diffusion suivant les deux directions $[111]_\alpha$ sont voisines.



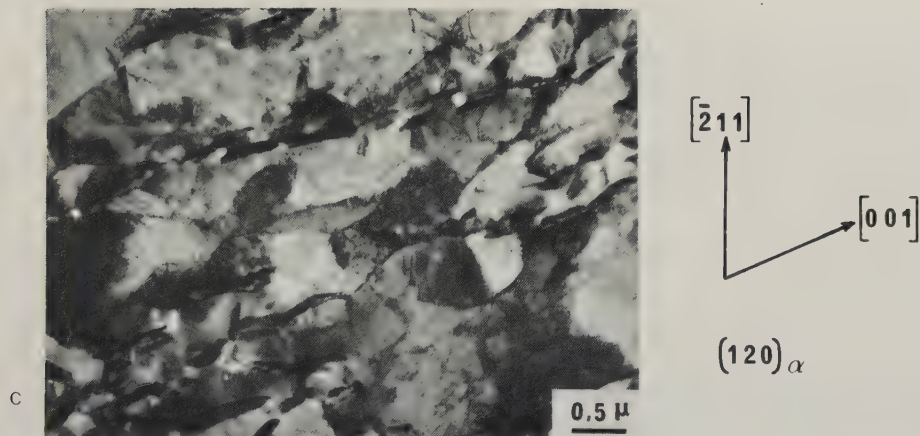


FIGURE 20

Aspects micrographiques des plages d'austénite dans divers plans de coupe.

- a - Coupe $(110)_\alpha$. Croissance de l'austénite suivant les directions $\langle 111 \rangle_\alpha$ de la martensite.
- b - Coupe $(\bar{1}\bar{1}1)_\alpha$. Les plans $(110)_\alpha$ et $(\bar{1}\bar{1}1)_\alpha$ sont orthogonaux. Les lamelles d'austénite sont étroites.
- c - Coupe $(120)_\alpha$. Coupe très oblique par rapport au plan d'interface $(110)_\alpha$. Les lamelles d'austénite paraissent dédoublées.

Ces observations nous permettent d'émettre l'hypothèse que les aiguilles d'austénite croissent, dans un plan $(110)_\alpha$ de la martensite suivant les directions $\langle 111 \rangle_\alpha$.

Dans le cas de plans de coupe autres que (110) , nous calculons l'angle formé par les directions $\langle 111 \rangle$ et l'axe $[uvw]$ dans le plan $(110)_\alpha$ c'est-à-dire, finalement, l'inclinaison des aiguilles ou plaquettes d'austénite dans l'interface (110) par rapport à l'axe des bandes $\underline{\alpha'}$. Ces différents calculs permettent de prévoir l'aspect micrographique de l'austénite dans les divers plans de coupe étudiés lorsque la croissance s'effectue suivant les directions de densité maximum. La comparaison des structures prévues à partir du calcul avec celles que donne l'expérience devrait permettre de confirmer notre hypothèse.

La figure 20b représente la structure de l'alliage Fe-20 % Ni revenu pendant 6 heures à 500°C. Son diagramme de microdiffraction correspond à une coupe $(1\bar{1}1)_\alpha$. Les bandes de martensite sont alignées suivant une direction $[1\bar{1}\bar{2}]_\alpha$ qui provient de l'intersection de l'interface $(110)_\alpha$ avec le plan de coupe $(1\bar{1}1)_\alpha$: les deux plans sont orthogonaux. Les plaquettes d'austénite sont étroites et apparaissent sous la forme d'ellipsoïdes plus ou moins allongés selon l'angle formé par l'axe de la plaquette $\underline{\gamma}$ avec la direction des bandes $\underline{\alpha'}$.

La micrographie 20c montre des amas d'austénite larges et dédoublés. Une zone centrale claire sépare deux bandes noires alignées suivant la direction $[001]_\alpha$ dans un plan de coupe $(210)_\alpha$. Le calcul de l'angle formé entre les plans (110) et (210) admettant l'axe de zone $[001]$ indique une inclinaison de $18,43^\circ$. Il en résulte une coupe très oblique de la plage d'austénite ce qui entraîne un dédoublement apparent.

La différence d'aspect entre les micrographies examinées est donc liée à la différence d'orientation des cristallites d'austénite par rapport au plan de coupe de la matrice ferritique ou martensitique.

VI- CONCLUSIONS

La trempe des alliages fer-nickel à 15 et 20 % de nickel depuis le domaine austénitique donne une martensite massive α' . La microscopie électronique par transmission sur lames minces montre que la structure est constituée de microbandes parallèles, riches en dislocations, légèrement désorientées les unes par rapport aux autres. Ces bandes admettent un plan (110) comme plan d'interface.

Lors du revenu à une température comprise à l'intérieur du domaine biphasé ($\alpha + \gamma$) du diagramme d'équilibre, la martensite se décompose en donnant de la ferrite et de l'austénite. La germination de l'austénite apparaît préférentiellement aux frontières des plaquettes de martensite sous forme de nombreuses aiguilles parallèles ayant des orientations bien définies par rapport à la matrice. En particulier, ces dernières correspondent aux relations classiques de Kurdjumov-Sachs (K.S.) et de Nishiyama-Wassermann (N.W.) observées entre l'austénite et la martensite dans les structures de trempe des aciers. Les aiguilles croissent dans les plans $\{110\}_{\alpha}$ et suivant les directions $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ de densité maximum. Elles se rejoignent finalement pour former une plaquette. A l'équilibre, on aboutit à une structure "perlitique" constituée de bandes alternées de ferrite et d'austénite.

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DE LA TRANSFORMATION $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ DANS LES ALLIAGES FER-NICKEL A 15 ET 20 % DE NICKEL.

I - TRANSFORMATIONS DANS L'ETAT SOLIDE

Une structure particulière n'appartient pas de façon unique à un ensemble particulier d'atomes car un même composé peut exister sous plusieurs formes cristallines différentes qui sont stables dans des domaines de températures déterminés.

Dans de nombreux alliages, un changement de température entraîne une modification des énergies libres relatives des phases. Pour que l'équilibre soit maintenu, cette modification nécessite une redistribution des atomes du réseau cristallin. Si la température et la durée du traitement thermique sont suffisantes il se produit un changement de phases, pouvant être suivi d'une recristallisation. Ce passage d'une configuration à une autre peut être réversible, mais il peut être également caractérisé par une évolution lente vers l'équilibre lorsque la température subit des variations trop brutales. La structure ainsi obtenue n'est pas forcément une structure d'équilibre ; sa formation s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre de l'ensemble du système. Mais la nature de cette structure est déterminée par les vitesses de germination et de croissance et non par la diminution d'énergie libre. Il peut donc y avoir compétition entre plusieurs types de transformations.

A l'état solide, les cinéticiens distinguent généralement deux sortes de réactions :

- 1 - Les transformations dites homogènes qui se déroulent simultanément dans toute la masse. Elles se produisent dans les phases unitaires et résultent d'une probabilité identique de germination pour tous les points de la matrice originelle. Par exemple, la diffusion en volume idéale constitue la réaction homogène la plus classique à l'état solide.
- 2 - A l'opposé, se trouvent les transformations hétérogènes qui sont les plus fréquentes. La germination s'opère alors sur des sites pour lesquels l'énergie d'activation de la germination est minimale. L'existence de ces sites est liée à la présence de défauts cristallins : lacunes, dislocations, fautes d'empilement, joints de grains, etc... Pour un stade d'évolution donné, des zones distinctes microscopiquement sont détectées ; quelques-unes sont complètement transformées alors que d'autres sont en apparence demeurées inertes.

Les transformations hétérogènes se subdivisent en deux groupes extrêmes :

- les transformations martensitiques
- les transformations par germination et croissance.

On trouve évidemment toute la gamme intermédiaire de transformations entre ces deux cas limites.

Le caractère essentiel d'un processus martensitique est étroitement lié à la nature des déplacements des atomes au cours de la transformation. Ces déplacements sont inférieurs à une distance interatomique. Ils provoquent un changement

de forme qui seul est accessible à l'examen microscopique. La transformation donne lieu à un cisaillement du métal tout au moins à l'échelle macroscopique. Un tel cisaillement suppose un mouvement collectif des atomes qui se déplacent en conservant leurs voisins. La diffusion n'intervient pas et la phase produit a la même composition chimique que la phase mère.

Ce caractère l'oppose aux transformations suivant un processus de germination-croissance pour lesquelles les mouvements d'atomes sont individuels, se font à une échelle beaucoup plus grande et mettent en oeuvre le mécanisme de diffusion. Dans ce deuxième type de réaction, la croissance de la nouvelle phase aux dépens de l'ancienne résulte de la migration lente de l'interface et d'échanges atome par atome à travers cette frontière.

L'effet macroscopique d'une réaction est obtenu par la sommation d'un grand nombre de processus atomiques élémentaires qui englobent aussi bien les mouvements d'atomes individuels (cas de la diffusion) que les mécanismes complexes faisant intervenir les interactions d'un grand nombre d'atomes.

Si les processus élémentaires peuvent être assimilés à des réactions chimiques, il est possible, en première approximation de les traiter par la théorie des vitesses de réaction absolue ou théorie de l'état transitoire (31). Cette théorie de quasi-équilibre, développée dans le cadre des réactions chimiques, est très générale et a pu être appliquée avec succès à de nombreux exemples de réactions dans les métaux.

Dans ce cas, on considère que les atomes qui participent à la réaction doivent posséder une énergie potentielle supérieure et se trouvent ainsi dans un état "activé". Ce "complexe activé" se situe au sommet d'une barrière d'énergie potentielle, placée entre les états initiaux et finaux. La vitesse de la réaction est déterminée par la vitesse moyenne avec laquelle les complexes franchissent le sommet de cette barrière d'énergie. Les produits initiaux sont alors en équilibre

avec les complexes activés. Ces derniers se décomposent à une vitesse finie.

La vitesse de la réaction est liée aux concentrations $C_A, C_B, \dots$ des réactifs A, B, ... par :

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B \dots$$

La constante de vitesse k est donnée par la relation classique :

$$k = \frac{KT}{h} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta H_A}{RT} \right) \cdot \exp \frac{\Delta S_A}{R}$$

h : constante de Planck

K : constante de Boltzman

ΔH_A et ΔS_A sont les variations standards d'enthalpie et d'entropie qui accompagnent le processus d'activation. Elles sont fréquemment appelées chaleur et entropie d'activation. La première ne diffère que peu de l'énergie d'activation expérimentale de la réaction.

II - ETUDE DE L'AVANCEMENT D'UNE TRANSFORMATION SUIVANT UN PROCESSUS DE GERMINATION-CROISSANCE.

1 - Croissance des précipités

Les réactions hétérogènes impliquent au moins la participation de deux phases et la réaction se produit à leur surface de contact. Dans la majorité des cas, la vitesse globale de croissance d'un précipité dans une solution dépend de deux étapes réactionnelles consécutives :

- la diffusion des espèces intéressées vers l'interface
- la cristallisation des atomes sur le nouveau réseau à l'interface.

La composition de la solution au voisinage de l'interface est fonction des vitesses propres de chaque processus élémentaire.

On distingue deux mécanismes extrêmes de croissance :

a) - Croissance contrôlée par un mécanisme interfacial

Dans ce cas, la vitesse du processus de diffusion est toujours très grande par rapport à la vitesse du mécanisme interfacial. Celui-ci devient alors le processus régulateur de la transformation globale.

La vitesse de déplacement de l'interface est pratiquement indépendante de la vitesse de diffusion. Elle est déterminée par les processus atomiques ayant lieu au voisinage immédiat de l'interface ; ce dernier conserve une composition constante.

Lors d'une réaction contrôlée par interface, une dimension e de la phase produite est une fonction linéaire du temps t :

$$e = a \cdot t$$

b) - Croissance contrôlée par le processus de diffusion : la loi parabolique

Elle correspond au cas limite d'une cristallisation très rapide. La mobilité du joint est très grande devant la vitesse de diffusion. Le déplacement de l'interface exige le transport d'atomes d'espèces variées sur de grandes distances. La vitesse de croissance est alors déterminée presque entièrement par la diffusion.

Dans la plupart des réactions contrôlées par diffusion, une dimension e de la phase qui apparaît croît proportionnellement à la racine carrée du temps selon la loi parabolique classique :

$$e = b \cdot \sqrt{t}$$

La constante de proportionnalité $\underline{b}$ englobe le coefficient de diffusion $\underline{D}$, supposé constant au cours du temps.

Ce type de croissance suivant la loi parabolique est caractérisé par une zone réactionnelle de composition variable depuis la surface initiale jusqu'à l'interface.

Remarque

Pour tous les cas où les vitesses des mécanismes interfaciaux et diffusionnels sont du même ordre de grandeur, la vitesse de croissance globale est une fonction de ces deux vitesses partielles.

2 - Cinétique des transformations isothermes dans les métaux et les alliages.

La vitesse à laquelle s'effectue la transformation isotherme est décrite par une loi de la forme :

$$x = f(t)$$

où $\underline{x}$ est la fraction transformée au temps $\underline{t}$ et $f(t)$ une fonction du temps.

De nombreux modèles mathématiques ont été proposés dans la littérature pour relier la vitesse de germination et de croissance à la vitesse des transformations. De toutes les relations possibles présentées, on retiendra les deux formes les plus générales :

- l'équation de Johnson et Mehl
- l'équation d'Austin et Rickett

Ces dernières ont été utilisées à de nombreuses reprises.

2.1 - Equation de Johnson et Mehl

Un grand nombre de réactions suivant un processus de germination-croissance possèdent une vitesse vraie :

$$v = \frac{1}{1-x} \cdot \frac{dx}{dt} = k_1^n t^{n-1}$$

L'intégration de la relation précédente conduit à l'équation bien connue de Johnson et Mehl :

$$x = 1 - \exp. - (k_1 t)^n$$

C'est une forme généralisée d'une équation plus particulière, dans laquelle $n = 4$, qui a été établie par ces auteurs dans le cas de la formation de la perlite à partir de l'austénite (32).

$\underline{n}$ est une grandeur (sans dimension) dont la valeur est indépendante de la température mais dépend du processus de germination-croissance.

Le coefficient $\underline{k_1}$ varie avec la température et a la dimension t^{-1} .

L'exposant $\underline{n}$ et la constante $\underline{k}$ sont des paramètres qui permettent une description précise de la cinétique de la réaction isotherme quand elle obéit à l'équation de Johnson et Mehl. Quand le temps est porté sur une échelle logarithmique, la forme de la courbe $x = f(t)$ est déterminée par le seul exposant $\underline{n}$. Le coefficient $\underline{k}$ fixe l'ordonnée à l'origine.

2.2 - Equation d'Austin et Rickett

L'équation d'Austin et Rickett a été utilisée pour la première fois dans l'étude de la cinétique de la décomposition de l'austénite (33).

La vitesse vraie de la réaction s'écrit :

$$v = \frac{1}{1-x} \cdot \frac{dx}{dt} = k_2^p \cdot t^{p-1} \cdot (1-x)$$

Elle permet d'obtenir l'équation d'Austin-Rickett :

$$x = (k_2 t)^p \cdot (1-x)$$

Les deux modèles de transformation exposés ci-dessus conduisent pratiquement au même résultat pour les faibles taux d'avancement :

$$x \simeq (k_1 t)^n \simeq (k_2 t)^p$$

La détermination de la valeur prise par l'exposant n s'obtient à l'aide de la technique des courbes transformées :

$$\log_{10} \log_{10} \frac{1}{1-x} = n \log_{10} k_1 + n \log_{10} t - \log_{10} 2,30$$

$$\log_{10} \frac{x}{1-x} = p \log_{10} k_2 + p \log_{10} t$$

2.3 - Applications de l'équation de Johnson et Mehl. Diverses valeurs prises par l'exposant n.

Christian (29) a repris toutes les études concernant l'application de la loi de Johnson et Mehl aux divers mécanismes de transformation rencontrés expérimentalement (voir annexe Ia). En particulier, cet auteur distingue deux mécanismes de croissance contrôlés :

- par interface
- par diffusion .

Chaque division du tableau consigné dans l'annexe I tient compte :

a) des conditions de la germination qui peut apparaître :

- au hasard
- localisée après une saturation de sites

b) de la vitesse de germination qui est proportionnelle au nombre de sites restant à pourvoir :

$$\frac{dN}{dt} = k' (N_0 - N)$$

k' : facteur qui exprime la probabilité de transformation conduisant à un germe stable

N_0 : nombre de sites de germination potentielle

N : nombre de sites réels.

La vitesse de germination peut être (34) :

- croissante loi puissance : $\frac{dN}{dt} = Db t^{(b-1)}$

b : nombre entier

- constante loi linéaire : $\frac{dN}{dt} = k' N_0$

- décroissante loi exponentielle : $\frac{dN}{dt} = k' \cdot N_0 \cdot \exp - k' t$

- nulle germination instantanée $N = N_0$

c) et, en dernier lieu, de la forme des précipités.

Hulbert (35) donne un autre tableau des valeurs de $\underline{n}$ que l'on peut attendre à partir de conditions expérimentales variées (annexe Ib). Il tient compte :

- du mécanisme de la réaction (contrôle par diffusion ou par interface)

- du facteur de forme du germe (croissance uni, bi ou tridimensionnelle)
- de la vitesse de germination

3 - Interprétation des courbes complexes

Dans une conférence intitulée "Cinétique de la décomposition isotherme des solutions solides sursaturées. Interprétation des courbes complexes", O. Schaaber (36) a repris une phrase de H. Jolivet et A. Portevin et l'a généralisée : "L'étude des phénomènes déterminant l'amélioration des propriétés des alliages métalliques par traitement thermique, se ramène à celle de la décomposition des solutions solides sursaturées obtenues par chauffage (dans un domaine de température à solubilité élevée) et amenées ensuite en condition instable au refroidissement".

Cet auteur interprète les courbes expérimentales complexes en partant de l'hypothèse que, "pour chaque processus individuel de décomposition, la courbe quantité décomposée en fonction du temps peut être représentée par la même fonction mathématique".

Schaaber admet également un second "postulat d'indépendance".

Il présume que "la cinétique de chaque processus individuel de décomposition isotherme est indépendant des autres, même dans le cas où le suivant commence avant que le précédent soit complètement terminé".

A l'aide de ces deux postulats, les courbes expérimentales complexes $x = f(t)$ peuvent être considérées comme résultant de la superposition de deux ou de plusieurs courbes qui admettent chacune une loi mathématique caractéristique.

III - ETUDE, PAR DILATOMETRIE, DU REVENU DE LA MARTENSITE MASSIVE α' A DES
TEMPERATURES SUPERIEURES A LA TEMPERATURE A_S DU DEBUT DE LA TRANSFORMA-
TION $\alpha' \longrightarrow \gamma$ AU CHAUFFAGE.

1 - Généralités

La trempe des alliages fer-nickel depuis le domaine austénitique donne, par transformation martensitique, une phase α' sursaturée, de même teneur en nickel que la phase-mère. Contrairement au cas des aciers trempés, la transformation inverse $\alpha' \rightarrow \gamma$ n'est pas masquée par la décomposition de la martensite. Au cours d'un chauffage continu à une vitesse suffisamment élevée, la martensite α' commence à se transformer en austénite à la température A_S ; la réaction est complète au-dessus de A_F .

Les températures de la transformation réversible $\alpha' \rightleftharpoons \gamma$ sont données par le diagramme binaire fer-nickel anisotherme, défini par Jones et Pumphrey (*figure 6*). Quand la vitesse de chauffage est faible, une légère diffusion peut se produire.

Mme L. Priester (37) a montré qu'on ne peut utiliser ce seul diagramme. Même en condition anisotherme, il est nécessaire d'envisager l'utilisation des diagrammes définis par Owen et Liu ou par Ogilvie (*figure 5*).

Nous avons suivi l'évolution de la phase α' au cours de revenus isothermes sur deux alliages binaires contenant respectivement 15 et 20 % de nickel.

Diverses méthodes permettent d'atteindre les vitesses de réaction. La métallographie quantitative ne fournit que des données expérimentales discontinues.

Dès lors, il est préférable d'observer les modifications d'une propriété, elle-même fonction de la concentration dans une des phases. Les mesures des variations du volume, de la résistivité électrique ou des propriétés magnétiques sont les plus utilisées, de même que les modifications des propriétés mécaniques, en particulier la dureté et la limite élastique. On peut compléter cette étude cinétique par une analyse radiocristallographique à température élevée qui permet d'identifier les phases présentes et de suivre leur évolution.

La transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ se traduit par une contraction importante. L'analyse dilatométrique qui permet un enregistrement continu se prête bien à l'étude de sa cinétique.

Pour une composition déterminée de l'alliage, nous avons pu vérifier la présence de deux mécanismes de natures très différentes dont les domaines d'application sont situés de part et d'autre des températures de début A_S et de fin A_F de transformation au chauffage :

- des traitements thermiques effectués à une température supérieure à A_F conduisent à la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ caractérisée par une contraction très rapide et très importante.
- lorsque la température est comprise entre A_S et A_F , tout en demeurant dans le domaine biphasé ($\alpha + \gamma$) du diagramme, la contraction rapide est suivie d'une contraction lente.
- enfin, pour les températures inférieures à A_S , il apparaît uniquement une transformation lente dont la vitesse est d'autant plus faible que la température est plus basse.

2 - Etude du revenu à température supérieure à A_F d'un alliage Fe-20 % Ni trempé dans l'eau à 20°C.

Au cours de revenus à des températures supérieures à A_F , l'évolution de la martensite massive α' est suivie au moyen du montage dilatométrique à faible inertie que nous avons décrit dans le premier chapitre :

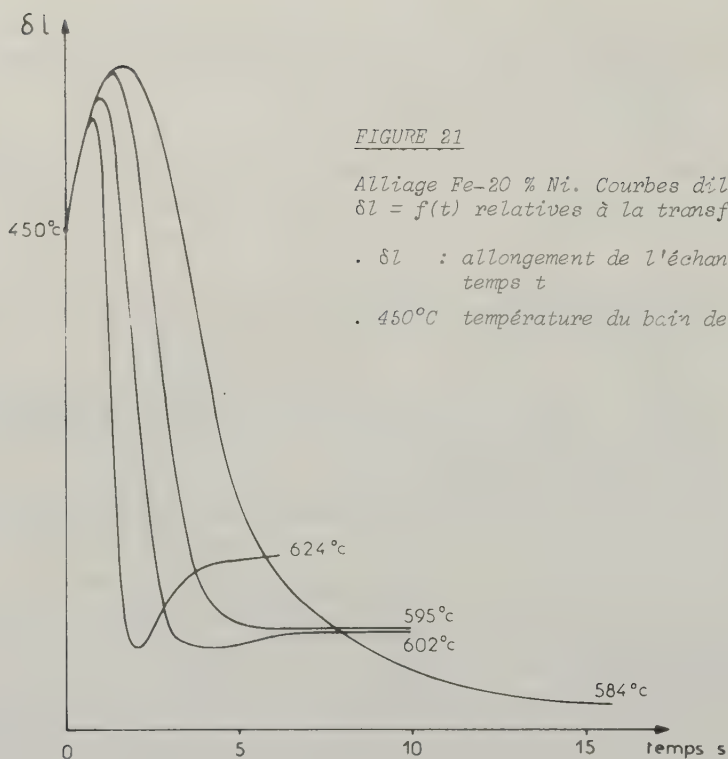
- l'éprouvette, surmontée d'un téton, repose sur un support fixe de silice en forme de U (*figure 1a*).
- le four de préchauffage, réglé à 450°C, n'est utilisé que pendant un court instant voisin de 8 à 10 secondes. Ce chauffage momentané provoque une dilatation importante de l'échantillon suivie d'un palier.
- la durée de la substitution du four de maintien isotherme au four de préchauffage est de l'ordre de deux secondes.

L'enregistrement dilatométrique révèle une dilatation suivie immédiatement d'une contraction très rapide et de grande amplitude.

La *figure 21* représente les variations δl de la longueur en fonction du temps t . Les expériences correspondantes ont été effectuées à quatre températures différentes toutes supérieures à A_F . La réaction débute très peu de temps après l'immersion de l'éprouvette dans le bain métallique fondu :

- à 595°C, l'initiation de la réaction est atteinte après une seconde environ, sa fin vers 5 secondes.
- pour des températures supérieures, sa durée est encore plus courte.

Dans ces conditions, il n'est pas possible de parler de mécanisme de transformation par diffusion. La transformation est indépendante du temps. Elle ne dépend que de la vitesse de l'élévation de la température de l'échantillon entre A_S et A_F .



Le tableau III.1 donne les temps de début t_D et de fin t_F de transformation mesurés aux quatre températures de revenu. Dans ce tableau, l'origine des temps correspond à l'immersion dans le bain, c'est-à-dire à la dilatation commençante.

Tableau III.1

Température °C	t_D (s.)	t_F (s.)
584	1,5	14
595	1,2	5
602	1,0	4
624	0,7	2

Dans un intervalle de température où il n'y a pas transformation, l'enregistrement de la dilatation permet d'accéder à la valeur de la vitesse moyenne de mise en température de l'échantillon, obtenue avec notre montage à faible inertie.

La figure 22 fournit les variations de la fonction $\frac{\delta\theta}{\Delta\theta} = f(t)$

$\Delta\theta$ représente l'intervalle total de température

$\frac{\delta\theta}{\Delta\theta}$ est la fraction de ce domaine atteinte au temps t .

Cette représentation graphique met en évidence que :

- 85 % de l'intervalle sont couverts pendant les deux premières secondes,
- l'état final est atteint au bout de 5 secondes environ.

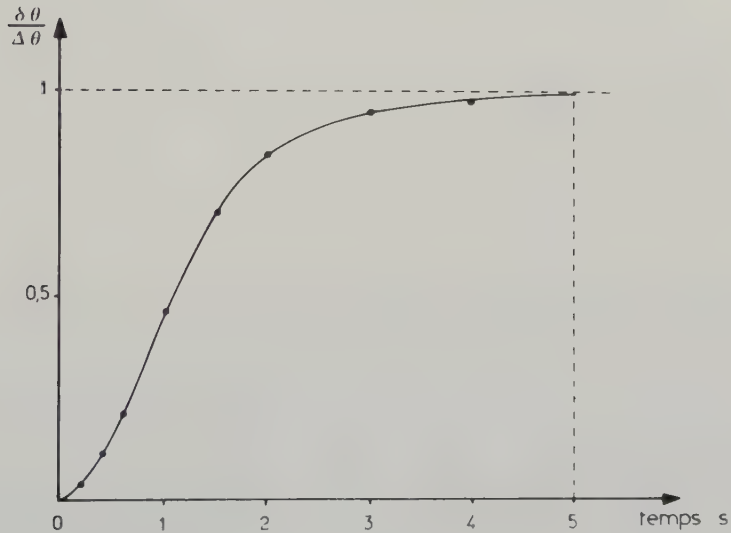


FIGURE 22

Courbe de mise en température de l'éprouvette dilatométrique dans le cas du montage à faible inertie.

L'obtention d'une valeur si élevée de la vitesse de mise en température résulte d'une part, de la faible inertie de l'équipage de silice et d'autre part, du contact intime de l'échantillon avec le bain métallique.

La comparaison des courbes représentées sur les figures 21 et 22 souligne que l'avancement de la réaction dépend uniquement de la vitesse de chauffage entre les températures A_S et A_F . Le temps nécessaire pour atteindre A_S est d'autant plus court et la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ commence d'autant plus rapidement que la température finale à atteindre est plus élevée. Un examen de la courbe obtenue à 624°C révèle que le début de la transformation se situe vers 520°C et la fin vers 600°C.

Au-dessus de 600°C, la contraction initiale est suivie d'une dilatation durant 3 à 4 secondes. Ce phénomène n'est jamais observé au-dessous de cette température. L'origine de cette anomalie apparente doit être imputée à la dilatation de l'austénite entre A_F et la température du bain métallique, immédiatement après le changement de phases très rapide $\alpha' \rightarrow \gamma$. En effet, la totalité de la martensite α' se transforme en austénite en une seconde (ou quelquefois moins), durée nécessaire au chauffage de l'éprouvette entre A_S et A_F . Puis, la température continuant à augmenter, la dilatation de la phase γ suit l'élévation thermique jusqu'à l'équilibre des températures. Le phénomène précédent souligne bien (une nouvelle fois) l'existence d'une transformation sans diffusion, indépendante du temps et qui ne dépend plus que de la température.

3 - Etude du revenu pour des températures comprises entre A_S et A_F .

La transformation martensitique $\alpha' \rightarrow \gamma$ est initiée dès le passage du point A_S . Son amplitude est d'autant plus faible que la température de maintien se rapproche de A_S . Elle se produit rapidement pendant le temps nécessaire à la

mise en équilibre thermique de l'échantillon, soit sensiblement pendant 5 à 6 secondes. Puis la réaction devient plus lente.

Dans le domaine biphasé ($\alpha + \gamma$) du diagramme d'équilibre, la réaction rapide est suivie d'une contraction lente qui correspond à un mécanisme de diffusion. Pour que le phénomène précédent ne dépende que de la diffusion, il est nécessaire de conduire les essais à température inférieure à A_S .

IV - ETUDE, PAR DILATOMETRIE ISOTHERME, DE LA CINETIQUE DE LA TRANSFORMATION

$\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$. REVENU AUX TEMPERATURES INFERIEURES A A_S .

1 - Tracé des courbes dilatométriques $\delta l = f(t)$.

Dans cette étude, nous avons examiné les deux alliages I et II contenant respectivement 15 et 20 % de nickel. Les éprouvettes dilatométriques ont été austénitisées pendant 30 minutes à 1000°C puis trempées à l'eau. Par revenu isotherme à une température comprise à l'intérieur du domaine biphasé ($\alpha + \gamma$) du diagramme d'équilibre, la martensite α' sursaturée se transforme en deux phases $\underline{\alpha}$ et $\underline{\gamma}$ de compositions différentes. Nous avons observé, par dilatométrie isotherme, l'évolution de la vitesse de cette transformation.

Le montage dilatométrique utilisé dans le paragraphe précédent est quelque peu modifié. L'échantillon est placé à l'intérieur d'un tube de silice et n'est plus en contact avec le bain métallique (*figure 1b*). L'emploi de ce dispositif permet d'éviter une réaction entre le bain fondu et l'alliage dont l'influence serait cependant négligeable dans le cas d'une transformation rapide. De plus, vers 600°C, le plomb se recouvre d'une couche résistante d'oxyde de plomb qui pourrait perturber ou même bloquer le déplacement de la tige de silice, organe de transmission des variations de longueur.

L'échantillon et sa gaine de silice sont mis en contact, dans un premier temps, avec le bain de préchauffage à 420°C, puis rapidement avec le bain de maintien isotherme. Après une minute et demie environ, l'équilibre thermique est atteint.

Les courbes ainsi obtenues font apparaître la dilatation de mise en température, puis une contraction initialement assez rapide qui devient de plus en plus lente. La comparaison des amplitudes maximales de dilatation relatives d'une part au préchauffage, d'autre part au maintien isotherme, met en relief le fait que la transformation ne débute pas pendant le chauffage.

Les durées de transformation sont d'autant plus longues que la température est plus basse pour une composition déterminée de l'alliage. Pour obtenir une vitesse de réaction appréciable, il faut se placer à une température inférieure à $A_{\underline{S}}$ mais très proche de la frontière $(\alpha + \gamma)/\gamma$ du diagramme.

Soient :

δl : la contraction de l'échantillon au temps $\underline{t}$ de maintien isotherme

ΔL : la contraction maximale de l'échantillon quand la transformation est accomplie.

$x = \frac{\delta l}{\Delta L}$: le taux d'avancement de la réaction au temps $\underline{t}$.

2 - Etude du revenu isotherme de la martensite α' d'un alliage Fe-15 % Ni austénitisé pendant 30 minutes à 1000°C puis trempé à l'eau. (38)

La figure 23 représente l'évolution du degré d'avancement $\underline{x}$ de la transformation en fonction du temps au cours du revenu isotherme de la martensite $\underline{\alpha'}$ à des températures comprises entre 580 et 632°C. La réaction $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$

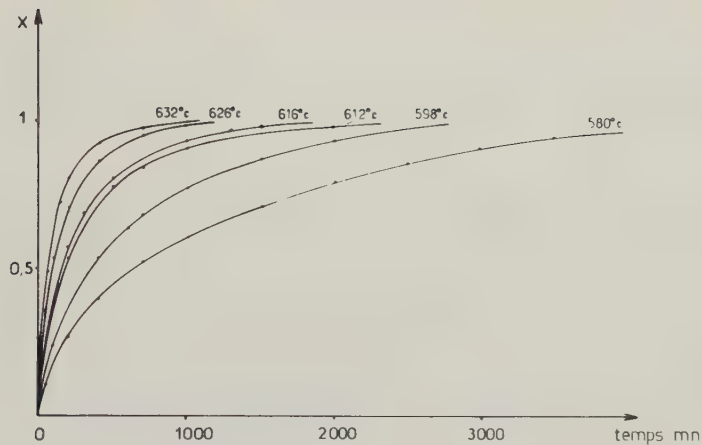


FIGURE 23

Alliage Fe-15 % Ni. Austénitisation : 30 mn. à 1000°C. Trempe à l'eau. Courbes dilatométriques relatives à la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$. L'état d'avancement $\underline{x}$ de la réaction à différentes températures, est donné en fonction du temps.

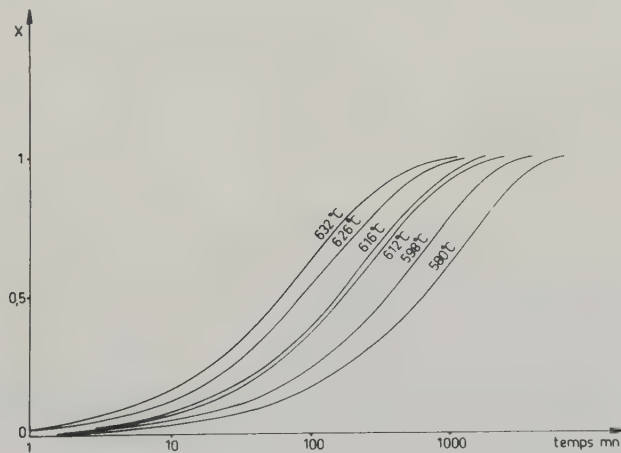


FIGURE 24

Transformées semi-logarithmiques des courbes dilatométriques de la figure 23.

- en abscisse : logarithme du temps
- en ordonnée : taux d'avancement $\underline{x}$ de la réaction

est initiée dès le début du maintien. Nous fixons, dans ce cas, l'origine des temps au maximum de la dilatation qui correspond à la fin de la mise en température.

Ces courbes mettent en évidence une vitesse initiale non nulle. Elles ne présentent aucun point d'inflexion. La loi de vitesse de la transformation est représentée par une fonction constamment décroissante du temps. Les courbes tendent asymptotiquement vers une valeur finale. D'ailleurs, dans cette partie des tracés $x = f(t)$, il est malaisé de déterminer avec précision le temps de fin de transformation et l'amplitude de la contraction totale ΔL . Un faible écart de la température conduit à une variation considérable de la durée de la réaction.

Dans la littérature et, d'une façon générale, les transformations isothermes dans les métaux et alliages se déroulant suivant un processus de germination et croissance conduisent à des courbes de variations du degré d'avancement en fonction du temps d'allure sigmoïde par suite de l'intervention d'un ralentissement de la vitesse de germination et de la vitesse de croissance des germes. Dans notre cas particulier, on assiste au contraire, à une simplification de l'allure des courbes expérimentales $x = f(t)$ due à la loi de vitesse qui est constamment décroissante.

La figure 24 représente les variations du degré d'avancement x en fonction du logarithme du temps. Elle montre des courbes en S de formes très voisines, très inclinées sur l'axe des temps.

Nous avons cherché, par la suite, à appliquer l'équation de Johnson et Mehl à la cinétique de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$.

Dans ce but, les valeurs de $\log \log \frac{1}{1-x}$ sont portées sur le graphique de la figure 25 en fonction du logarithme du temps. Une étude rapide

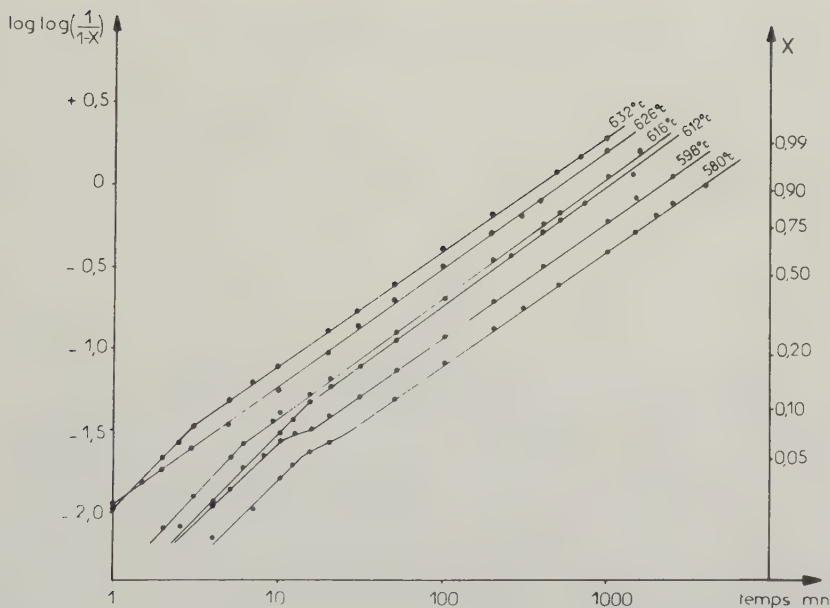


FIGURE 25

Transformées logarithmiques des courbes dilatométriques de la figure 23, relatives à l'alliage Fe-15 % Ni trempé.

$\log \log \frac{1}{1-x}$ est donné en fonction du logarithme du temps.

montre des droites sensiblement parallèles dont la pente définit l'exposant n valable pendant toute la durée de la transformation. Les valeurs obtenues pour des taux d'avancement supérieurs à 0,90 paraissent quelquefois trop élevées par suite d'une indétermination des mesures expérimentales (voir ci-contre).

Une analyse plus approfondie des premiers stades du revenu met en évidence un mécanisme légèrement différent, dans lequel la vitesse est supérieure à celle qui régit la plus grande partie de la réaction. Ce mécanisme peut seulement être décelé pendant des temps très courts :

- 3 minutes à 632°C

- 15 minutes à 580°C

Il produit des taux d'avancement minimes.

La transformée linéaire de l'équation de Johnson et Mehl présente deux portions de droites, de longueurs très inégales, séparées par une petite zone de rattrapage. Les deux valeurs successives de l'exposant $\underline{n}$ obtenues aux différentes températures ainsi que leurs domaines de validité respectifs sont consignés dans le tableau III.2.

Tableau III.2

Température °C	$\underline{n}_1$	Domaine de validité	$\underline{n}_2$	$k (s^{-1})$
580	1,00	$x < 0,05$	0,71	$1,56 \cdot 10^{-5}$
598	0,97	$x < 0,06$	0,71	$2,77 \cdot 10^{-5}$
612	1,02	$x < 0,11$	0,74	$5,54 \cdot 10^{-5}$
616	1,05	$x < 0,06$	0,74	$6,34 \cdot 10^{-5}$
626			0,73	$11,0 \cdot 10^{-5}$
* 632	1,06	$x < 0,07$	0,71	$15,5 \cdot 10^{-5}$

- le coefficient $\underline{n}_1$ possède la valeur remarquable : 1
- les valeurs de $\underline{n}_2$ sont comprises entre 0,71 et 0,75.

* Remarque

Il faut noter que l'isotherme 632°C révèle deux étapes successives. Dès le début du revenu, la transformation sans diffusion $\alpha' \rightarrow \gamma$ se manifeste par une contraction rapide de faible amplitude. Elle précède une contraction lente, relative à la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$. Les deux domaines sont séparés par un palier de courte durée. L'étude de la cinétique porte uniquement sur le second phénomène et révèle une courbe analogue à celle que l'on obtient à température plus basse.

3 - Etude du revenu isotherme d'un alliage Fe-15 % Ni austénitisé pendant 30 heures à 1000°C puis refroidi lentement.

La microscopie optique a mis en relief l'influence du traitement thermique sur la structure de la martensite. Dans ce paragraphe, il sera question de l'effet de ces diverses structures sur l'évolution de la transformation.

L'alliage est austénitisé pendant 30 heures à 1000°C puis refroidi dans le four à 150°C/h. environ. L'évolution de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ a été suivie par dilatométrie isotherme dans l'intervalle de température 580-620°C. On obtient ainsi des courbes $x = f(t)$ très voisines de celles que donnent les expériences précédentes. Plus particulièrement, la loi de Johnson et Mehl peut encore s'appliquer (*figure 26*) et les valeurs de la constante de vitesse k restent du même ordre de grandeur.

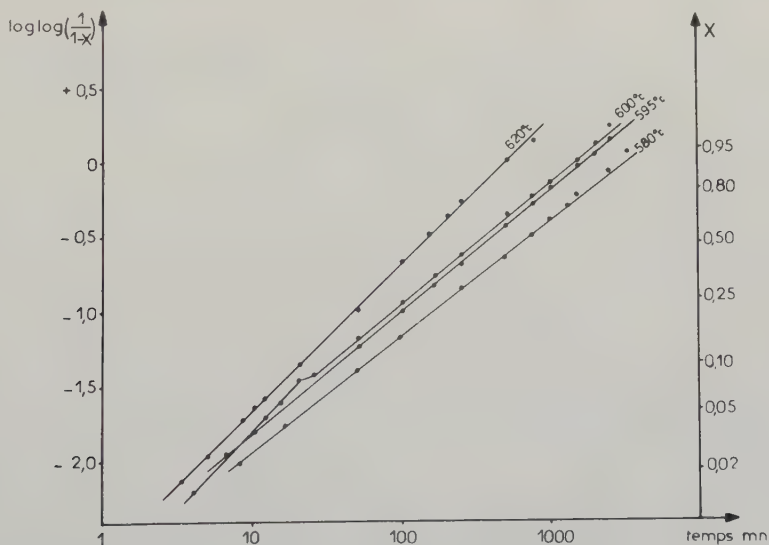


FIGURE 26

Fe-15 % Ni. Austénitisation de 30 h. à 1000°C. Refroidissement lent à l'intérieur du four.
Représentation logarithmique des courbes dilatométriques obtenues à quatre températures différentes.

La seule différence avec les résultats de l'étude précédente provient des valeurs prises par l'exposant $\underline{n}$:

- valeurs constamment supérieures
- il n'existe qu'une seule valeur de $\underline{n}$ pour laquelle la courbe transformée est constituée par une seule droite.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.3.

Tableau III.3

Température °C	n	k(s ⁻¹)
580	0,78	1,56 . 10 ⁻⁵
595	0,82	2,83 . 10 ⁻⁵
600	0,82	3,25 . 10 ⁻⁵
620	1,00	8,00 . 10 ⁻⁵

La figure 27 permet de comparer la cinétique de revenu à 600°C de l'alliage Fe-15 % Ni après deux traitements d'austénitisation différents :

- la courbe en trait discontinu représente le revenu succédant à un bref maintien de 30 minutes à 1000°C suivi d'une trempe à l'eau
- la courbe en trait plein a été obtenue après un maintien prolongé dans le domaine austénitique (30 heures à 1000°C) suivi d'un refroidissement lent à l'intérieur du four (150°C/heure).

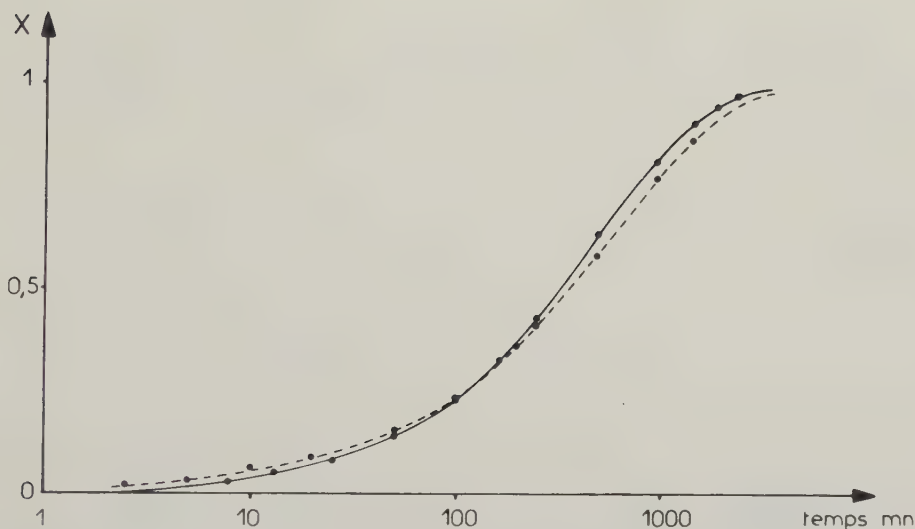


FIGURE 27

Fe-15 % Ni. Comparaison des cinétiques de revenu à 600°C après deux traitements d'austénitisation différents :

----- 30 mn. à 1000°C - Trempe eau

———— 30 h. à 1000°C Refroidissement à l'intérieur du four (150°C/h.)

Les formes des deux courbes $x = f(\log t)$ sont très voisines. Néanmoins, il faut remarquer que la transformation commence plus rapidement et se termine plus lentement dans le premier cas (a). Les sites de germination sont plus nombreux après un court séjour en phase γ suivi d'une trempe à l'eau.

Dans le chapitre précédent, la microscopie électronique nous avait déjà montré que la germination de l'austénite d'équilibre est localisée à l'interface α'/α' entre les lattes de martensite.

Dans le cas présent, un séjour prolongé à haute température suivi d'un refroidissement lent, conduit à des plaques plus grossières. La surface de

germination est plus faible et, de ce fait, la transformation plus lente dans sa phase initiale. Par la suite, les interactions entre les cristallites d'austénite en cours de croissance sont plus faibles parce que les germes sont plus espacés : la réaction est plus rapide.

Ce phénomène apparaît bien dans la formule générale donnant le volume de matière transformée $V(t)$ à un temps donné t de la réaction (34) :

$$V(t) = \int_0^t \epsilon_0 \left\{ \int_{t_0}^t f(\tau) \cdot d\tau \right\}^{\lambda} \cdot \left\{ \frac{dN}{dt} \right\}_{t=t_0} \cdot dt_0$$

ϵ_0 : facteur de forme

t_0 : début de la croissance du germe

$f(\tau)$: loi de vitesse radiale de croissance

$\frac{dN}{dt}$: loi de vitesse de la germination

λ : facteur qui caractérise la forme du germe

1 : fil
 $\lambda =$ 2 : plaque
 3 : sphère ou polyèdre.

Le volume $V(t)$ est proportionnel au degré d'avancement x de la transformation globale.

Cette expression montre, en particulier, que le degré d'avancement dépend de :

- a) - la loi de formation du germe
- b) - de sa loi de croissance .

4 - Etude du revenu isotherme d'un alliage Fe-20 % Ni trempé à l'eau

L'alliage est austénitisé pendant 30 minutes à 1000°C puis trempé à l'eau. Les dilatométries isothermes, effectuées dans un intervalle de température s'étendant de 526 à 576°C, indiquent que l'évolution de la transformation est identique dans les alliages à 15 et 20 % de nickel.

Les différents revenus ont été généralement effectués à des températures inférieures à A_s . La technique de représentation linéaire de la loi de Johnson et Mehl donne deux portions de droites dont les pentes valent successivement 1,0 et 0,8 (figure 28).

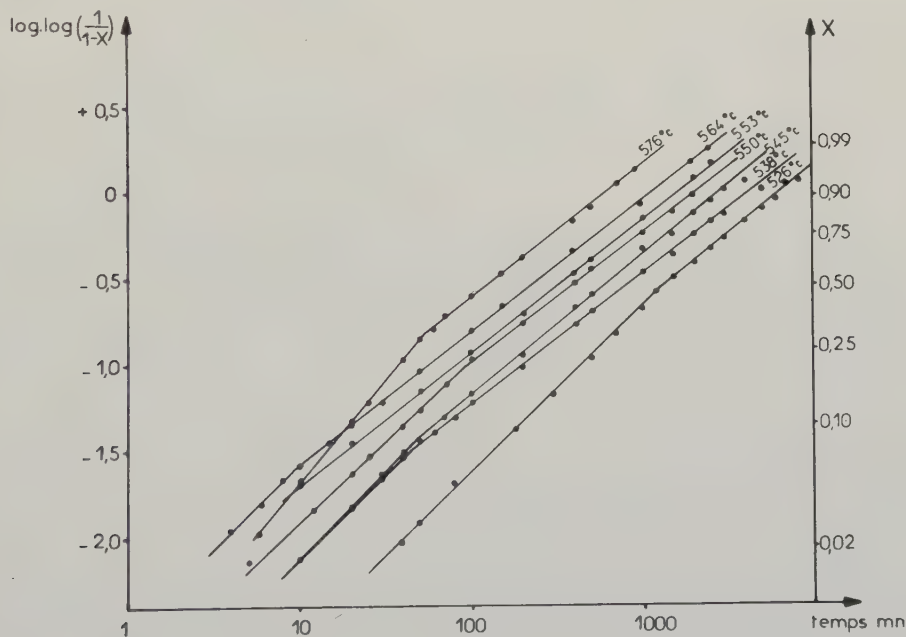


FIGURE 28

Fe-20 % Ni. Austénitisation : 30 mn. à 1000°C. Trempe eau.
Etude de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ par dilatométrie isotherme
Représentation de

$$\log \log \frac{1}{1-x} = f(\log t)$$

Le tableau III.4 résume les valeurs de l'exposant $\underline{n}$ et du coefficient $\underline{k}$ de l'équation de Johnson et Mehl.

Tableau III.4

Température °C	$\underline{n}_1$	Domaine de validité	$\underline{n}_2$	$\underline{k} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
526	0,97	$x < 0,50$	0,79	$0,78.10^{-5}$
538	0,98	$x < 0,10$	0,77	$1,23.10^{-5}$
545	1,02	$x < 0,10$	0,81	$1,79.10^{-5}$
550	0,94	$x < 0,20$	0,77	$2,58.10^{-5}$
553			0,77	$3,00.10^{-5}$
564	0,97	$x < 0,05$	0,78	$4,59.10^{-5}$
576	1,20	$x < 0,30$	0,77	$8,34.10^{-5}$

L'isotherme 576°C ($\theta > A_s$) est précédée d'une transformation martensitique partielle et rapide qui se produit à la fin de la mise en température. Un petit palier sépare les courbes caractéristiques des mécanismes martensitique et diffusionnel. Seul le second processus doit être retenu pour la température considérée. La représentation de $\log \log \frac{1}{1-x}$ en fonction de $\log t$ (figure 28) révèle une droite de pente élevée ($\underline{n}_1 = 1,20$) pour les taux de transformation inférieurs à 30 % ; la courbe s'infléchit ensuite et tend finalement vers une droite de pente $\underline{n}_2 = 0,77$, parallèle aux droites représentatives de la transformation aux températures plus basses.

L'examen simultané des tableaux III.2 et III.4 fait apparaître une extension du domaine de validité de la valeur $\underline{1}$ pour l'exposant $\underline{n}$ dans le cas de l'alliage à teneur en nickel plus élevée.

V - ETUDE DU REVENU DE LA MARTENSITE α' D'UN ALLIAGE Fe-15 % Ni PAR ANALYSE
RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE A TEMPERATURE ELEVEE.

La dilatométrie isotherme permet une étude cinétique globale de la transformation. Nous l'avons complétée par une analyse radiocristallographique à haute température :

- l'échantillon se présente sous la forme d'une plaquette de $25 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$. Il est austénitisé pendant 30 minutes à 1000°C , puis trempé à l'eau. Sa surface est polie mécaniquement sous courant d'eau par les techniques décrites précédemment ; la finition est effectuée au diamant de 3μ .
- l'échantillon, porté par un petit four électrique, est placé dans une chambre de diffraction à haute température montée sur la platine goniométrique d'un diffractomètre à compteur.
- le vide réalisé à l'intérieur de l'enceinte est voisin de 10^{-5} torr.
- deux minirupteurs, situés à des endroits convenables sur le cercle goniométrique permettent d'effectuer un balayage alternatif dans l'intervalle angulaire $28 - 40^\circ$ et de suivre l'évolution simultanée des raies $(200)_\gamma$ de l'austénite ($\theta = 29^\circ 7'$) et $(200)_{\alpha'}$ de la martensite ($\theta = 38^\circ 5'$) au cours du revenu.

Deux exigences ont motivé le choix de la température de maintien isotherme :

- la nécessité d'effectuer des essais à des températures identiques à celles qui ont été adoptées pour la dilatométrie
- l'obligation d'obtenir une vitesse de réaction faible.

Finalement, nous avons adopté la température de 580°C.

1 - Evolution des raies de Debye-Scherrer de la martensite pendant la montée en température.

A la température ambiante l'alliage trempé est constitué d'une seule phase : une martensite massive α' cubique centrée, sursaturée en nickel qui donne des raies de Debye-Scherrer très larges. Cet élargissement provient des tensions internes provoquées par la transformation martensitique.

La montée en température est suffisamment rapide pour que l'équilibre thermique soit atteint en trente minutes environ.

Pendant le chauffage, nous avons fait plusieurs enregistrements successifs des réflexions de la martensite. Ils indiquent un affinement très important des raies et une diminution notable de leurs intensités. Cet effet est dû à l'accroissement de l'agitation thermique.

1.1 - Influence de l'agitation thermique

Si aucun effet d'extinction ne se manifeste et si la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ n'a pas commencé, on peut penser que l'affaiblissement d'une réflexion de la matrice est, à une température donnée, égal à la diminution relative du facteur de Debye-Waller et écrire :

$$\frac{I_{20^\circ\text{C}}}{I_{T^\circ\text{C}}} \sim \frac{D(\theta)_{20^\circ\text{C}}}{D(\theta)_{T^\circ\text{C}}}$$

$I_{20^\circ\text{C}}$ et $I_{T^\circ\text{C}}$ représentent l'intensité d'une raie (hkl) de la martensite respectivement à 20°C et à la température de revenu T°C.

$D(\theta)_{20^{\circ}\text{C}}$ et $D(\theta)_{T^{\circ}\text{C}}$ sont les valeurs respectives du facteur de Debye-Waller à 20°C et à $T^{\circ}\text{C}$.

Nous avons appliqué ces considérations à la réflexion $(211)_{\alpha}$, de la matrice. Les résultats de nos essais sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Température $^{\circ}\text{C}$	$I(211)_{\alpha}$, exp.	$D(\theta)$	$\Delta \bar{X}^2$
20	52,4	0,89	* 0,012
550	39,3	0,67	0,043

* La valeur $\Delta \bar{X}^2 = 0,012 \text{ \AA}^2$ a été mesurée sur le fer pur à la température ambiante.

On voit que la valeur de la moyenne quadratique du déplacement des atomes de l'alliage autour de leur position moyenne, définie par le paramètre $\Delta \bar{X}^2$, passe de 0,012 à la température ambiante à 0,043 à 550°C .

1.2 - Evolution du profil des raies de la martensite

Ainsi que nous l'avons noté ci-dessus, la montée en température dure 30 minutes environ. Il en résulte :

- un nombre très limité d'enregistrements de la raie $(211)_{\alpha}$, de la martensite entre 20 et 580°C
- des observations uniquement qualitatives qui permettent de mettre en évidence, à 500°C , une augmentation de la hauteur du pic accompagnée d'un affinement de la réflexion correspondante.

D'autres mesures effectuées sur la raie $(200)_{\alpha'}$ de la martensite de l'alliage à 20 % de nickel pendant une montée rapide en température à 530°C donnent des résultats similaires. Vers 500°C, on observe en effet une forte augmentation de la hauteur du pic et une diminution de la largeur à mi-hauteur. Cet affinement important se produit rapidement et correspond très vraisemblablement à un relâchement des contraintes accumulées dans la matrice au moment de la transformation martensitique.

Le tableau ci-dessous rassemble les principales valeurs obtenues.

Température °C	$I(200)_{\alpha'}$	Hauteur du pic	Largeur à mi-hauteur (en 1/100 de degré).
20	55	158	46
510	45	193	32

On note comme précédemment une diminution de l'intensité totale diffractée entre 20 et 510°C qui ne peut pas s'expliquer par l'apparition de la phase $\underline{\gamma}$ restée indécélable mais par l'effet d'agitation thermique.

2 - Avancement de la transformation isotherme $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$.

2.1 - Enregistrement des différentes réflexions

L'analyse dilatométrique nous a montré que la vitesse de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ est rapide pendant les premiers instants du revenu. Or, dans le cas de l'étude par rayons X, il faut suivre la décomposition de la phase-mère martensitique et la formation simultanée de l'austénite. Dès que la mise en température de l'échantillon est terminée, la raie $(200)_{\gamma}$ de l'austénite est tout d'abord enregistrée en utilisant une vitesse de déplacement angulaire du compteur

de $1^\circ/4$ mm. Immédiatement après, le compteur est tourné manuellement pour l'amener sur la réflexion $(200)_\alpha$, de la martensite. Ce procédé permet d'obtenir le maximum de résultats expérimentaux et il est utilisé aussi longtemps que la vitesse de formation de la phase γ est grande.

Le balayage du compteur est ensuite limité entre les angles de Bragg compris entre 28 et 40° . A partir de cet instant, toute l'opération est automatique. Il faut remarquer que les raies (200) correspondant à une même phase sont enregistrées deux fois de suite, la première fois lors du passage du compteur dans le sens des angles croissants et la seconde fois lors du retour après que le sens de rotation de la platine goniométrique ait été inversé.

2.2 - Paramètres intervenant dans le calcul des intensités des deux phases.

Lorsque l'équilibre est sur le point d'être atteint, nous traçons le diagramme de diffraction de l'alliage pour des angles de Bragg compris entre 28 et 65° . La vitesse de déplacement angulaire du compteur est de $1^\circ/10$ mm. Cet enregistrement nous permet de mesurer par planimétrie les intensités des différentes raies des deux phases, de déterminer les rapports expérimentaux successifs des raies de la ferrite puis de l'austénite et enfin de préciser la teneur en austénite de l'alliage à la température de revenu considérée.

Nous avons mesuré les facteurs de Debye de la ferrite et de l'austénite en utilisant plusieurs couples de réflexions d'une même phase et en faisant l'hypothèse justifiée à posteriori (tableau III.7), qu'aucun phénomène d'orientations préférentielles ou d'extinctions primaire et secondaire ne venait perturber les intensités diffractées. Nous pouvons, en effet, écrire :

$$\frac{D_1(\theta)}{D_2(\theta)} = \frac{I_{(h_1 k_1 l_1)}}{I_{(h_2 k_2 l_2)}} \cdot \frac{k_2(\theta)}{k_1(\theta)} = \exp. \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} (\sin^2 \theta_{h_2 k_2 l_2} - \sin^2 \theta_{h_1 k_1 l_1}) \cdot \Delta \bar{x}^2$$

La valeur du paramètre $\Delta\bar{x}^2$ est évaluée à partir de cette expression dans laquelle tous les autres facteurs sont connus soit à partir de l'expérience (intensités), soit à partir du calcul.

Nous avons rassemblé dans les tableaux III.5 et III.6, les principaux facteurs qui interviennent dans le calcul des intensités. La valeur du facteur de structure F_{hkl} tient compte du fait qu'à 580°C, le diagramme d'équilibre Fe-Ni indique une phase γ à 22 at. % Ni et une phase α à 5 at. % Ni

Tableau III.5

Constantes intervenant dans le calcul des intensités des raies de l'austénite. Alliage Fe-15 % Ni. Revenu à 580°C

Réflexions de l'austénite	θ	m	F_{hkl}	L.P.	$k(\theta)$
200	29°40'	6	55,6	5,60	46,39
220	44°22'	12	44,0	2,87	29,78
311	55°06'	24	38,0	2,83	43,80
222	59°00'	8	36,8	3,08	14,95

Tableau III.6

Constantes intervenant dans le calcul des intensités des raies de la ferrite. Alliage Fe-15 % Ni. Revenu à 580°C

Réflexions de la ferrite	θ	m	F_{hkl}	L.P.	$k(\theta)$
200	38°15'	6	23,1	3,45	18,96
211	49°18'	24	19,3	2,71	41,60
220	61°05'	12	16,9	3,27	19,24

Légendes des tableaux

θ : angle de Bragg de la réflexion considérée
m : facteur de multiplicité des plans (hkl)
 F_{hkl} : facteur de structure des plans (hkl)
L.P. : facteurs de Lorentz et de polarisation
 $k(\theta)$: une fonction de (θ)

Le tableau III.7 contient les valeurs :

- des différents rapports expérimentaux des intensités de l'austénite (2ème colonne)
- du paramètre $\Delta \bar{X}^2$ (3ème colonne). Le bon accord entre les différentes valeurs de $\Delta \bar{X}^2$ ($\Delta \bar{X}^2$ moyen = 0,078 Å) confirme bien la faible influence d'effets éventuels d'extinction et de textures d'orientation.
- des rapports calculés des intensités en prenant $\Delta \bar{X}^2 = 0,078$ (4ème colonne).

Tableau III.7

Réflexions de l'austénite	Rapport expérimental	$\Delta \bar{X}^2$	Rapport calculé avec $\Delta \bar{X}^2 = 0,078$
$\frac{I(200)}{I(220)}$	2,16	0,083	2,12
$\frac{I(200)}{I(311)}$	1,82	0,077	1,83
$\frac{I(200)}{I(222)}$	5,85	0,079	5,80
$\frac{I(220)}{I(311)}$	0,84	0,070	0,86
$\frac{I(220)}{I(222)}$	2,70	0,075	2,73
$\frac{I(311)}{I(222)}$	3,20	0,085	3,17

Les calculs effectués à partir de la phase α confirment que la valeur du paramètre $\Delta \bar{X}^2$ est voisine de 0,043.

L'ensemble de ces résultats montre une différence assez nette entre les valeurs du déplacement quadratique d'agitation thermique des atomes dans les phases α et γ . Pour que la comparaison ait une signification, il faut calculer l'amplitude relative du déplacement par rapport à la distance moyenne entre les atomes les plus proches voisins dans les deux réseaux :

- dans un cristal cubique centré un atome est entouré par 8 sites équivalents situés à une distance $R = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

a désigne le paramètre de la maille du cristal

- dans un cristal cubique à faces centrées, il y a 12 premiers voisins situés à une distance $R = \frac{a\sqrt{2}}{2}$.

Les résultats numériques figurent dans le tableau ci-dessous qui met en relief l'importance des déplacements des atomes : ces déplacements atteignent respectivement 8,5 et 11 % de la distance moyenne entre proches voisins dans la ferrite et dans l'austénite.

	$\overline{\Delta X^2}$ (Å) ²	$\overline{\Delta X}$ (Å)	R (Å)	$\frac{\overline{\Delta X}}{R}$
<i>Ferrite</i>	0,043	0,21	2,50	8,5 %
<i>Austénite</i>	0,078	0,28	2,56	11 %

2.3 - Evolution des raies de l'austénite et de la martensite pendant la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$.

L'origine des temps $t = 0$ est choisie de manière à correspondre au moment où le thermocouple, situé à l'intérieur de l'échantillon, indique que la température de 580°C est atteinte.

Comme l'analyse dilatométrique le laissait présager, nous observons l'apparition des réflexions de l'austénite et leur croissance rapide pendant les premiers instants du revenu, puis de plus en plus lente. Simultanément, les intensités des raies de la martensite diminuent.

Les courbes isothermes $I_Y = f(t)$ et $I_\alpha = g(t)$ représentant les variations des intensités des réflexions $(200)_Y$ de l'austénite et $(200)_\alpha$ de la martensite en fonction de la durée du maintien à 580°C , sont données sur la figure 29.

La similitude des courbes $I_Y = f(t)$ et $\delta l = f(t)$ nous a incité à suivre l'avancement de la transformation à partir de la vitesse de formation de l'austénite. Le degré d'avancement x au temps t de maintien isotherme est

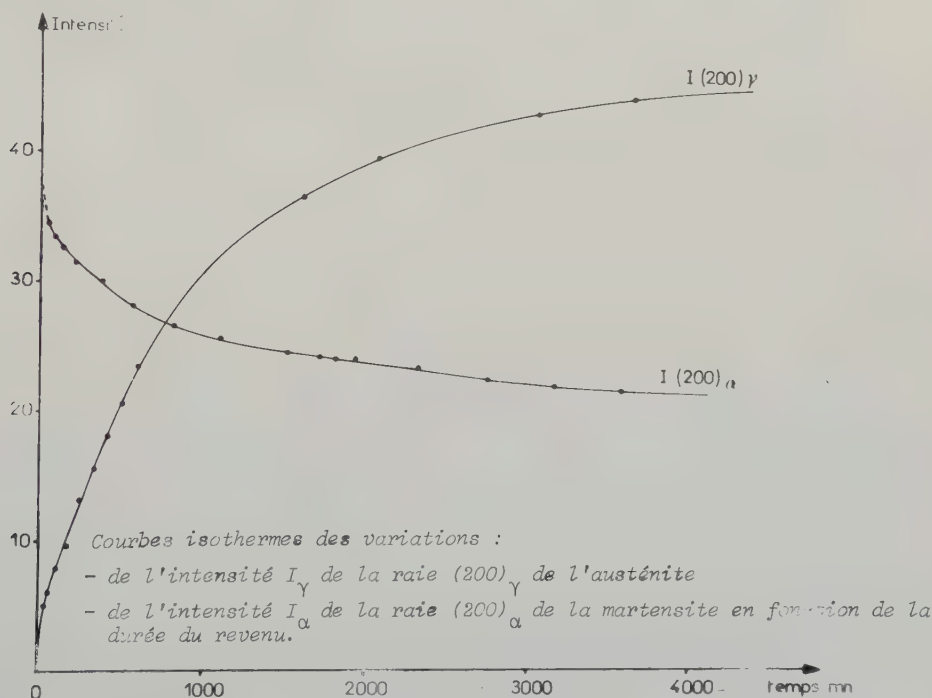


FIGURE 29

Etude par diffraction des rayons X à 580°C du revenu de la martensite massive α' d'un alliage Fe-15 % Ni

défini par la relation :

$$x = \frac{I_t}{I_M}$$

I_t : intensité de la réflexion (200)_γ de l'austénite après une durée t de revenu

I_M : intensité de cette même réflexion à la fin de la transformation quand l'équilibre est atteint.

Les variations de $\log \log \frac{1}{1-x}$ en fonction de $\log t$ sont fournies dans la figure 30. La pente de la droite obtenue est voisine de 0,73. Sur cette figure, nous avons porté également les résultats de la dilatométrie à 580°C. L'allure très voisine de ces courbes dont l'une décrit le mécanisme global et l'autre un processus partiel, semble indiquer que la vitesse de formation de l'austénite contrôle la vitesse globale de la transformation.

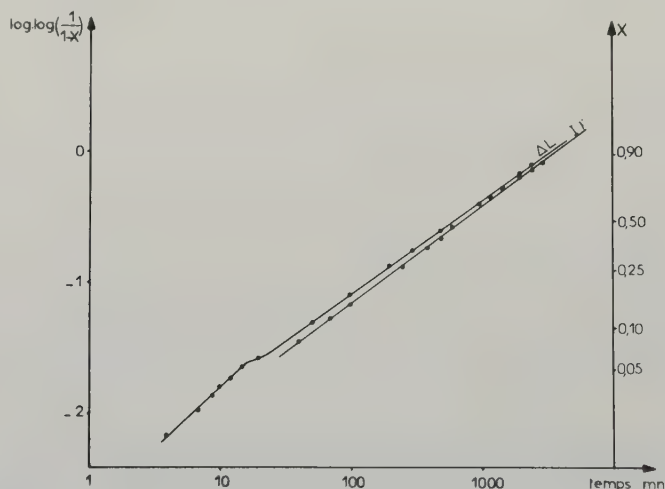


FIGURE 30

Fe-15 % Ni. Revenu isotherme à 580°C

Représentation de $\log \log \frac{1}{1-x} = f(\log t)$

Comparaison des résultats obtenus par deux méthodes :

I_γ : diffraction des rayons X

ΔL : dilatométrie

Ainsi, dans cette étude, la méthode radiocristallographique confirme les résultats obtenus précédemment mais, de plus, est complémentaire de la dilatométrie.

2.4 - Dosage de l'austénite formée pendant le maintien isotherme à 580°C.

La détermination de la proportion d'austénite formée à un instant donné est effectuée en tenant compte :

- des mesures expérimentales des intensités des raies de l'austénite et de la martensite
- des valeurs calculées des divers facteurs contenus dans les tableaux III.5 et III.6
- des valeurs des paramètres ΔX^{-2} .

Le rapport des intensités est lié aux concentrations volumiques par l'équation suivante :

$$\frac{I(200)_{\gamma}}{I(200)_{\alpha}} = 2,34 \frac{V_{\gamma}}{V_{\alpha}}$$

La figure 31 donne les valeurs de la concentration V_{γ} en austénite en fonction du logarithme de la durée de revenu. Elle montre, en particulier, que la proportion d'austénite formée à 580°C tend vers une valeur limite voisine de 55 % qui correspond sensiblement à la composition déduite du diagramme d'équilibre d'Ogilvie.

Après un maintien isotherme de 60 heures, la teneur en austénite, déterminée à partir des deux seules raies $(200)_{\gamma}$ et $(200)_{\alpha}$, est :

$$V_{\gamma} = 46,4 \text{ \%}.$$

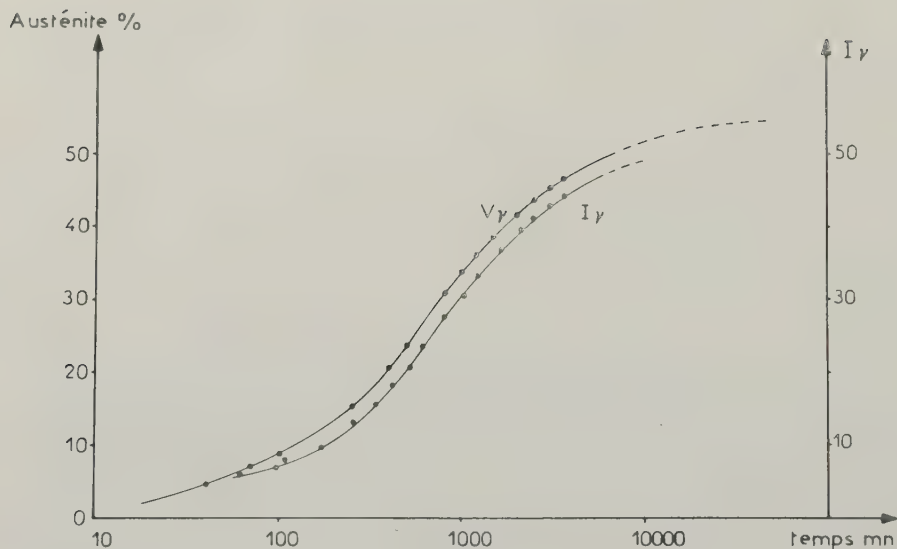


FIGURE 31

Fe-15 % Ni. Maintien isotherme à 580°C.

Courbe de variation de la proportion d'austénite V_γ formée au cours du temps. Comparaison avec la courbe $I_\gamma = f(t)$.

Afin de minimiser l'influence des extinctions sur les différentes réflexions, il est préférable d'utiliser plusieurs raies de chaque phase et de prendre la somme des intensités. Dans ce cas, la relation liant l'intensité au volume diffractant devient :

$$\text{et} \quad \Sigma I_\gamma = \Sigma K_\gamma \cdot V_\gamma$$

$$\frac{\Sigma I_\gamma}{\Sigma I_\alpha} = \frac{\Sigma K_\gamma}{\Sigma K_\alpha} \cdot \frac{V_\gamma}{V_\alpha}$$

Nous avons mesuré les intensités des raies (200), (220), (311) et (222) de l'austénite et (200), (211) et (220) de la ferrite, puis déterminé la

teneur en austénite à partir du rapport :

$$\frac{I(200)_{\gamma} + I(220)_{\gamma} + I(311)_{\gamma} + I(222)_{\gamma}}{I(200)_{\alpha} + I(211)_{\alpha} + I(220)_{\alpha}} = 1,389 \cdot \frac{V_{\gamma}}{V_{\alpha}}$$

La valeur obtenue est :

$$V_{\gamma} = 44,8 \%$$

Le rapport des intensités des deux raies $(200)_{\gamma}$ et $(200)_{\alpha}$ donne donc une bonne approximation de la teneur en austénite.

VI - DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION RELATIVE AU REGIME DE DIFFUSION.

L'équation d'Arrhénius :

$$k = k_0 \cdot \exp. - \frac{Q}{RT}$$

k : constante de vitesse

Q : énergie d'activation relative à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma + \alpha$

T : température absolue exprimée en degrés Kelvin

R = NK = 1,987 cal./°C/mole

N : nombre d'Avogadro

K : constante de Boltzman

permet d'atteindre la valeur de l'énergie d'activation relative au régime cinétique envisagé, grâce à la représentation transformée :

$$\text{Log } k = \text{Log } k_0 - \frac{Q}{RT}$$

Il est facile d'obtenir la constante de vitesse k à partir de la courbe expérimentale $x = f(t)$. L'équation de Johnson et Mehl mise sous la forme :

$$\log. \log \frac{1}{1-x} = n \log t + n \log k$$

montre en effet que $\frac{1}{k}$ est égal au temps t_x pour lequel :

$$x = \frac{e-1}{e} = 0,6321$$

Les tableaux III.2, III.3 et III.4 donnent les valeurs de la constante k pour différentes valeurs de la température de revenu pour les deux alliages étudiés. Ils mettent en évidence des valeurs de k voisines de 10^{-5} s^{-1} pour des températures relativement proches de la frontière $\alpha + \gamma/\gamma$ du diagramme d'équilibre où la réaction est la plus rapide. La valeur de k décroît rapidement avec la température ; le coefficient n est, de plus, très petit ($n \approx 0,70$). Il en résulte une très longue durée des transformations à basse température.

Les vitesses de réaction diminuent rapidement lorsque la température de maintien isotherme décroît. Ainsi, notre étude est très vite limitée vers les basses températures où les durées de transformation deviennent très longues. D'autre part, il existe une limite supérieure constituée par la température A_S correspondant au début de la transformation martensitique inverse $\alpha' \rightarrow \gamma$. Il en résulte que l'intervalle de température que nous pouvons explorer expérimentalement est très restreint.

Les figures 32 et 33 montrent que les variations de $\log k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ sont parfaitement linéaires. La relation d'Arrhénius est ainsi vérifiée et l'on peut calculer l'énergie d'activation Q résultante. En effet, la pente de la droite mesure, au coefficient $\frac{1}{R}$ près, l'énergie d'activation de la transformation.

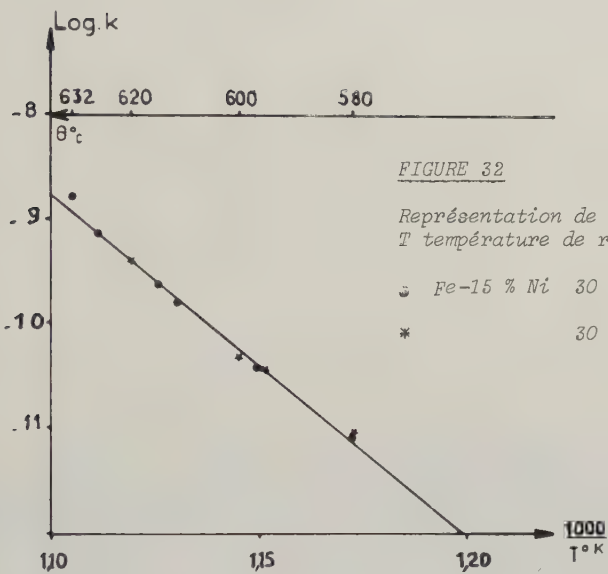


FIGURE 32

Représentation de $\text{Log } k$ en fonction de $\frac{1}{T}$,
 T température de revenu en $^{\circ}\text{K}$.

○ Fe-15 % Ni 30 mn. à 1000 $^{\circ}\text{C}$. Trempe eau

* 30 h. à 1000 $^{\circ}\text{C}$. Refroidissement lent.

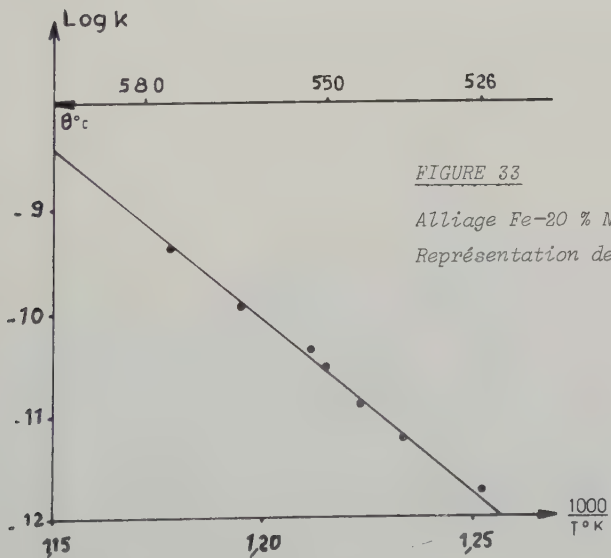


FIGURE 33

Alliage Fe-20 % Ni - Trempe eau

Représentation de $\text{Log } k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Le tableau III.8 rassemble les résultats des mesures de Q pour les deux alliages.

Tableau III.8

Alliages	Q cal./at.g.	k_0 (s^{-1})
Fe-15 % Ni T.E.	66 000	$9,2 \cdot 10^{11}$
Fe-15 % Ni R.F.	66 000	
Fe-20 % Ni T.E.	68 000	$2,2 \cdot 10^{13}$

Une deuxième méthode, décrite par Burke permet de calculer l'énergie d'activation sans expliciter la fonction représentant la cinétique (39). Elle consiste à mesurer le temps t_x nécessaire pour atteindre un degré d'avancement x déterminé.

Les courbes $\text{Log } t_x = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour les deux alliages sont données dans les figures 34 et 35 pour les taux d'avancement x de 0,25 - 0,50 - 0,75 et 0,90.

Les diverses valeurs de l'énergie d'activation sont portées dans le tableau III.9 en fonction de x .

Tableau III.9

x	Energie d'activation : Q en cal./at.g.			
	Fe-15 % Ni	T.E.	Fe-20 % Ni	T.E.
0,25	64 000			
0,50	66 000		65 000	
0,75	68 000		68 000	
0,90	68 000		68 000	

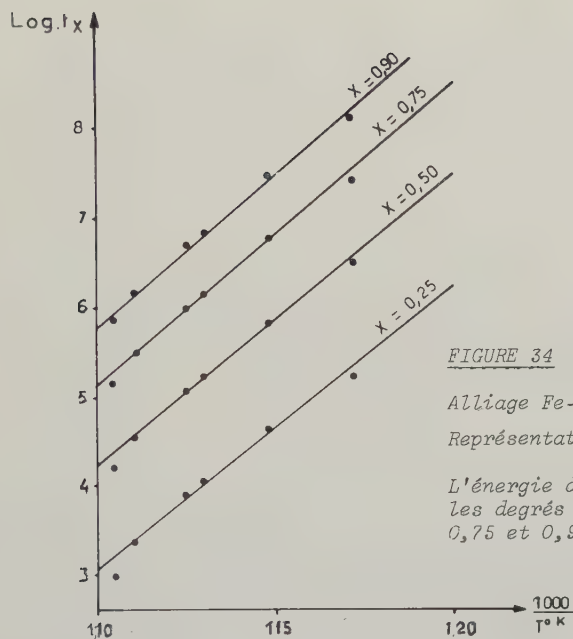


FIGURE 34

Alliage Fe-15 % Ni - Trempe eau

Représentation de $\text{Log } t_x = f\left(\frac{1}{T}\right)$

L'énergie d'activation Q est calculée pour les degrés d'avancement $x = 0,25 - 0,50 - 0,75$ et $0,90$.

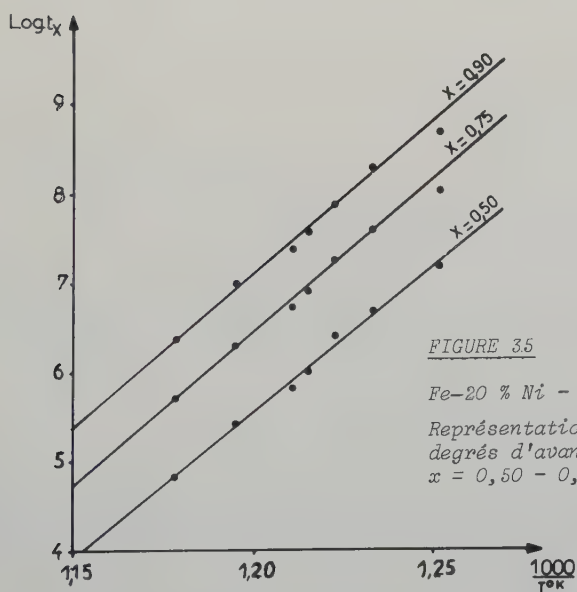


FIGURE 35

Fe-20 % Ni - Trempe eau

Représentation de $\text{Log } t_x = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour les degrés d'avancement $x = 0,50 - 0,75$ et $0,90$.

Pour l'alliage à 15 % de nickel austénitisé pendant 30 heures à 1000°C et refroidi dans le four (R.F.), les points expérimentaux de coordonnées $\text{Log } k, \frac{1}{T}$ se placent sur la droite représentative de ce même alliage encore austénitisé à 1000°C pendant 30 minutes mais trempé à l'eau (T.E.). L'énergie d'activation Q semble donc indépendante des traitements thermiques antérieurs et, en particulier, du mode de formation de la martensite. Bien que le nombre de nos essais soit insuffisant, il semble en première approximation, que la valeur de Q soit également indépendante de la teneur en nickel de la matrice. Voisine de 66 kcal./at. g., elle est de l'ordre de grandeur des énergies d'autodiffusion du fer et du nickel et également de l'énergie d'hétérodiffusion du nickel dans le fer γ (40).

VI - DISCUSSION DES RESULTATS

La cinétique de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ est conforme à l'équation de Johnson et Mehl. La transformation linéaire de cette fonction met en évidence deux valeurs de l'exposant n :

$$n = 1 \quad \text{dans les premiers stades du revenu}$$

$$0,7 < n < 0,8 \quad \text{pour la plus grande partie de la réaction}$$

Selon Christian, la valeur $n = 1$ correspond à une vitesse de germination nulle et représente deux mécanismes possibles (annexe I) :

- 1 - La transformation est contrôlée par la réaction à l'interface.
La germination est, dans ce cas, localisée aux joints de grains après une saturation des sites de germination. Le nombre de sites réels N est égal au nombre de sites de germination potentielle N_0 .
- 2 - La transformation est contrôlée par le mécanisme de diffusion.
La croissance se fait alors à partir de cristaux de volume initial non négligeable.

A elle seule, la détermination de $\underline{n}$ ne permet pas de trancher entre ces deux possibilités. Il faut lui associer l'observation micrographique. L'étude structurale, faite au microscope électronique, de la répartition des deux phases après différentes durées de revenu nous a fait choisir la première hypothèse pour interpréter le mécanisme initial.

Lors du revenu, la martensite $\underline{\alpha'}$ sursaturée en nickel se décompose en deux phases $\underline{\alpha}$ et $\underline{\gamma}$. La croissance de la phase $\underline{\gamma}$ nécessite non seulement le transfert d'atomes à travers l'interface α/γ , mais aussi, leur redistribution, car l'austénite d'équilibre a une composition différente de celle de la phase-mère. La vitesse de croissance dépend de la vitesse de transport des atomes vers l'interface et de leur vitesse de passage à travers ce dernier. Dans le premier stade de croissance, l'aire de l'interface est limitée et la distance de diffusion très courte ; la diffusion dans la solution solide est beaucoup plus rapide que la traversée de l'interface. On peut supposer alors que la croissance est contrôlée par la réaction au voisinage immédiat de l'interface. Lorsque le volume de produit transformé croît, il se crée un déséquilibre de concentration à cet interface. L'apport de matière ne peut plus se faire que par un mécanisme de diffusion en volume à partir de la masse non transformée. Enfin, si la vitesse de diffusion est beaucoup plus faible que la vitesse de la réaction interfaciale, elle devient l'étape régulatrice de l'avancement de la transformation globale.

Il est utile de rappeler que l'équation de Johnson et Mehl est parfaitement valable pour la croissance linéaire (mécanisme interfacial) et seulement approximativement valable pour les premiers stades de la croissance contrôlée par le mécanisme de diffusion.

D'après Christian et Cahn (annexes I et II), il apparaît que les frontières de grains constituent des germes préexistants au début du revenu.

L'existence des sites de germination potentielle est liée à la présence de défauts dans la structure cristalline de la phase solide initiale : lacunes, dislocations, joints, surfaces internes et externes dues à la présence de fissures ou de pores, etc... Nous pouvons donc admettre que la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ correspond à une germination localisée à la surface des lattes de martensite, après saturation des sites, et à une croissance contrôlée par interface dans les premiers stades, puis par un mécanisme de diffusion dans les stades suivants.

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE DU VIEILLISSEMENT ENTRE 420 ET 570°C

DE L'ALLIAGE TERNAIRE Fe-19 Ni - 5 Mo.

I - GENERALITES

Les aciers maraging sont des alliages à base de fer qui contiennent 10 à 25 % de nickel et des éléments d'addition tels que le cobalt, le molybdène, le titane ou l'aluminium.

Dans l'industrie, les aciers maraging les plus fréquemment utilisés contiennent 18 % Ni, 8 % Co, 5 % Mo et un peu de titane (teneurs pondérales). La teneur en carbone est inférieure à 0,03 %.

Les aciers courants contenant du nickel, du cobalt et du molybdène ont un comportement analogue à celui de l'alliage binaire Fe-Ni malgré la présence des éléments durcissants. En particulier, un recuit à température élevée les transforme en une phase austénitique ce qui permet une homogénéisation de l'alliage par dissolution des différents éléments d'addition. Au cours de son refroidissement, l'alliage subit une transformation du type martensitique qui conduit à une phase α' sursaturée. A la température ambiante, les éléments d'addition restent en solution dans la martensite métastable α' .

Ces alliages se caractérisent, comme nous venons de l'indiquer, par leur structure martensitique (MAR = martensite) mais, également, par leurs

propriétés de vieillissement (AGING). La martensite obtenue présente une dureté faible, de l'ordre de $300 H_V$, ce qui permet l'usinage de ces aciers à l'état trempé.

Un traitement de vieillissement, par revenu isotherme à une température voisine de 480°C , provoque la précipitation des éléments durcissants au sein de la matrice martensitique et confère des propriétés mécaniques remarquables à ces aciers : limite élastique et charge de rupture voisines de 200 kg/mm^2 . Une plus ample description des propriétés mécaniques est donnée dans l'annexe III.

Le maintien isotherme est effectué pendant un temps suffisant pour provoquer la précipitation des éléments durcissants sans que la transformation, correspondant au retour à l'équilibre $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$, ait le temps de se produire ou du moins, d'atteindre de grandes proportions ; la formation d'austénite est évidemment très défavorable au durcissement.

Les précipités intermétalliques sont à l'origine de la très haute résistance de ces aciers. C'est la raison pour laquelle ils ont fait l'objet de nombreuses études à l'aide d'importants moyens de recherche. Ces études ont porté surtout sur les points suivants :

- influence de l'addition de différents éléments durcissants sur les propriétés mécaniques
- étude systématique de l'influence des traitements thermiques sur la nature des précipités obtenus au cours du revenu à des températures comprises entre 400 et 550°C
- examen de la morphologie des précipités dans différents alliages simplifiés du type maraging à base de fer (alliages binaires Fe-Ni, ternaires et quaternaires).

A. Benabderrazik (41) a présenté, en 1966, une synthèse des divers travaux publiés.

Actuellement, de nombreuses divergences subsistent encore sur l'interprétation des mécanismes de précipitation et sur la nature des précipités qui se forment au cours du revenu. Cependant, les différents auteurs sont unanimes à reconnaître l'influence prépondérante du molybdène dont ils ont signalé le rôle bénéfique. De nombreux problèmes restent pourtant encore à élucider tant sur le mécanisme de l'intervention de cet élément que sur la nature même des précipités qui se forment au cours du vieillissement : Fe_2Mo ou $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Mo}$ ou Ni_3Mo ou encore FeMo . Ceci explique notre choix du molybdène comme élément d'addition durcissant.

II - ETUDE DE LA CINETIQUE DE REVENU DE LA MARTENSITE α' . INFLUENCE DE LA DUREE ET DE LA TEMPERATURE DE REVENU SUR LE DURCISSEMENT.

Le choix de l'élément d'addition étant opéré, l'accent doit être mis sur les autres facteurs qui ont une influence prépondérante sur le durcissement, c'est-à-dire essentiellement la température et la durée du revenu.

La présente étude traite l'alliage ternaire fer-nickel-molybdène de teneurs pondérales 19,4 % Ni et 5,0 % Mo (alliage A). Le traitement thermique de trempe est voisin de celui des aciers maraging commerciaux et comporte les étapes successives suivantes :

- un chauffage rapide au cours duquel se produit la transformation de la martensite en austénite (*austénitisation*)
- un maintien isotherme de 30 minutes à 850°C dans le domaine austénitique (*homogénéisation de l'austénite*).

- une trempe dans l'eau à 20°C qui transforme l'austénite en martensite massive α' sursaturée dont les caractéristiques sont analogues à celles de la martensite en lattes des alliages binaires fer-nickel.

Cette phase α' présente une dureté faible :

$$H_{V_{30}} \sim 265 \text{ à } 270 \text{ kg/mm}^2$$

valeur qui est à peine supérieure à celle de la structure trempée de l'alliage binaire Fe-20 % Ni :

$$H_{V_{30}} \sim 230 \text{ kg/mm}^2$$

L'examen radiocristallographique apporte la preuve de l'existence d'une seule phase α' , cubique centrée, de paramètre a voisin de 2,87 Å.

A haute température, on constate dès le début du revenu, parallèlement à l'apparition de l'austénite et à son développement, une diminution de dureté de l'alliage binaire. Après un certain temps de maintien isotherme, la courbe $H_v = f(t)$ passe par un minimum puis croît faiblement.

Cette propriété ne se retrouve pas dans le cas de l'alliage ternaire Fe-Ni-Mo. Un revenu isotherme a pour effet d'élever rapidement la dureté par formation de précipités dans la matrice, bien que de l'austénite se développe aux interfaces α'/α' comme dans le binaire. Il faut donc tenir compte de deux phénomènes distincts :

- la précipitation dont l'influence principale se traduit par une forte augmentation de la dureté
- la formation de l'austénite, inhérente à la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ qui se caractérise par une variation volumique importante. Elle se prête donc bien à une étude dilatométrique.

Lorsque la dilatométrie ne présente pas de variations significatives pour décrire un phénomène, il faut recourir à des méthodes encore plus indirectes comme les essais de dureté, effectués à la température ambiante, sur des éprouvettes trempées après différentes durées de maintien.

L'étude des divers mécanismes de transformation comporte donc deux séries de mesures complémentaires concernant l'évolution de la dureté d'une part et les variations des paramètres dilatométriques d'autre part. De plus, elle implique :

- la recherche de l'interdépendance des divers paramètres
- la connaissance des domaines pour lesquels un mécanisme prédomine nettement et où il n'est pratiquement pas perturbé par les autres.

1 - Evolution de la dureté

Dans la présente étude, l'évolution du vieillissement a été suivie par mesure de dureté Vickers sur des échantillons revenus à température constante pendant des temps croissants, puis trempés à l'eau. Effectués à 20°C, ces essais permettent d'obtenir des renseignements intéressants sur le durcissement provoqué par la précipitation d'une phase intermétallique ; en effet, le durcissement est fonction essentiellement de la distance entre les précipités et de leur taille.

Une dizaine de mesures de dureté Vickers, sous une charge de 30 kg, sont réalisées sur la surface de l'éprouvette, polie mécaniquement sous courant d'eau jusqu'au papier abrasif paraffiné n° 600. Les résultats des essais sont reproductibles et leur dispersion est faible ($\pm 5 H_{V30}$), ce qui témoigne de l'uniformité de la précipitation à l'échelle macroscopique.

La dureté moyenne de l'alliage brut de trempe est voisine de 265 kg/mm² ;

cette valeur est marquée sur la figure 36 par un astérisque (*), suivi de l'indication T.E. (trempe à l'eau).

La figure 36 représente l'évolution de la dureté H_{V30} au cours du revenu isotherme pour des températures comprises entre 420 et 542°C. Une période de revenu très brève (30 secondes) entraîne un saut brutal de H_{V30} de 265 à 310 kg/mm² environ ; cette fluctuation est indépendante de la température dans le domaine 420-542°C. Quelques essais à température plus basse indiquent toujours une élévation rapide de la dureté dès le début du revenu mais son amplitude décroît de plus en plus ; c'est ainsi que l'augmentation est voisine de 20 H_{V30} à 300°C et de 15 H_{V30} à 250°C.

Après une période d'incubation, d'autant plus courte que la température est plus élevée, la dureté croît à nouveau très régulièrement et tend

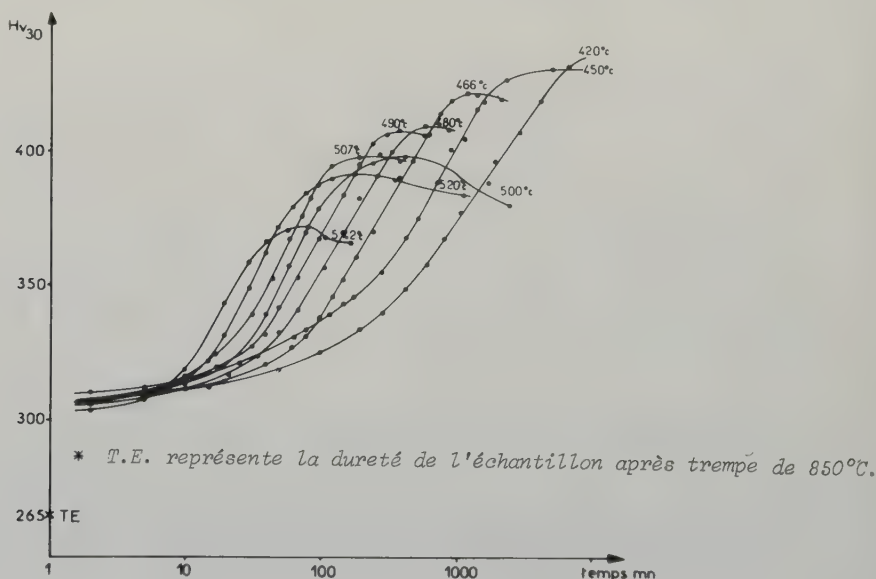


FIGURE 36

Variation avec le logarithme du temps de la dureté H_{V30} de l'alliage ternaire Fe-19 at. % Ni-3 at. % Mo trempé et revenu à 30 différentes températures.

vers une valeur maximale, inversement proportionnelle à la température. Ces valeurs atteignent respectivement :

$$- 372 \text{ } H_{V30} \text{ à } 542^{\circ}\text{C}$$

$$- 437 \text{ } H_{V30} \text{ à } 420^{\circ}\text{C}$$

Au moment du survieillissement, elles sont suivies d'une diminution de la dureté qui peut résulter de deux processus différents :

- la formation d'austénite
- la coalescence des précipités

2 - Evolution des paramètres dilatométriques au cours du revenu

Les éprouvettes utilisées sont des cylindres de 3,5 mm de diamètre et 30 mm de hauteur.

L'analyse dilatométrique isotherme, effectuée au moyen de l'appareillage utilisé pour les réactions lentes et déjà décrit dans le premier chapitre, révèle une contraction importante de l'échantillon. La loi de vitesse présente alors une forme similaire à celle que nous avons pu observer dans le cas de l'alliage binaire.

Les variations du degré d'avancement $x = \frac{\delta l}{\Delta L}$ de la transformation en fonction du logarithme du temps sont portées dans la figure 37 pour différentes températures comprises entre 511 et 570°C. Elles mettent en évidence des courbes sigmoïdes, allongées suivant l'axe des temps.

3 - Domaine d'application des deux méthodes de mesure

Afin d'établir conjointement les lois d'avancement de la précipitation et de la formation de l'austénite, il est nécessaire de déterminer

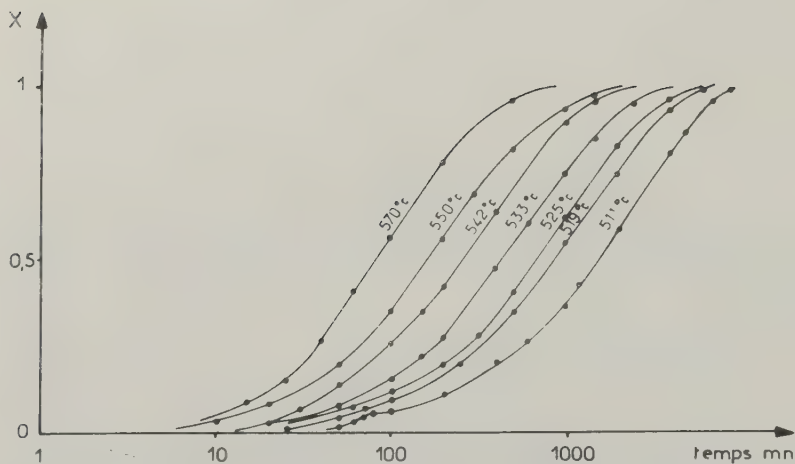


FIGURE 37

Transformées des courbes dilatométriques relatives à la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$.
Le degré d'avancement $x = \frac{\delta L}{\Delta L}$ est donné en fonction du logarithme du temps.

préalablement si les deux mécanismes sont connexes. Une comparaison des courbes de variations de la dureté et de la longueur de l'éprouvette en fonction du temps permet de préciser les domaines d'application des deux méthodes pour une même température de revenu.

La dureté est très sensible au durcissement en général alors que la dilatométrie donne, plus précisément, des renseignements sur les changements structuraux. On peut supposer qu'il existe une relation linéaire entre la grandeur de la propriété observée et la fraction transformée ou la concentration de l'un des composants. Conformément à cette hypothèse, la vitesse de la réaction est alors égale à la vitesse de variation de la propriété physique concernée.

Tout d'abord, il est nécessaire de définir le degré d'avancement $\underline{x}$ déduit des mesures de dureté. Les courbes $H_V = f(t)$ présentent deux particularités séparées dans le temps (figure 36) La microscopie électronique en

transmission sur lames minces ne révèle aucun précipité sur le palier qui suit la variation brutale de dureté initiale. Nous prendrons donc l'ordonnée de ce palier d'incubation comme valeur $\underline{H_0}$ de $\underline{H_V}$.

A l'instant $\underline{t}$, l'avancement $\underline{x}$ de la précipitation est donné avec une bonne précision par la relation :

$$x = \frac{H_t - H_0}{H_\infty - H_0} \sim \frac{H_t - H_0}{H_M - H_0}$$

La valeur maximale de la dureté peut être modifiée par la formation de l'austénite dans des limites expérimentales variables que nous préciserons ultérieurement. Donc, occasionnellement, la valeur limite $\underline{H_\infty}$ peut ne pas être atteinte. En adoptant la valeur finale $\underline{H_M}$, en lieu et place de $\underline{H_\infty}$, nous obtiendrons des valeurs de $\underline{x}$ par excès.

Le bien fondé de cette approximation, que nous avons utilisée d'une façon systématique, nécessite l'examen des domaines d'application respectifs des essais de dureté et de dilatométrie.

La courbe $x_H = f(t)$, représentative de l'évolution de la précipitation à 507°C, déduite des essais de dureté, est comparée dans la figure 38 a à la courbe $x_L = f(t)$ relative à l'avancement de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ à 510°C, obtenue par dilatométrie. L'examen de cette figure nous permet de constater que :

- après une courte période d'incubation, la dureté augmente très vite avec le temps ce qui est très différent de ce que donne la courbe correspondante de l'essai dilatométrique. Pour une durée de maintien isotherme de 100 minutes, par exemple, la dureté est très proche de sa valeur maximale alors qu'à l'opposé, la faible contraction de l'échantillon montre que la réaction de formation de l'austénite n'en est qu'à son premier stade d'avancement.

- l'évolution particulière de la courbe dilatométrique $x_L = f(t)$ pour des durées de réaction de l'ordre de 80 minutes, pourrait correspondre au phénomène de précipitation. En effet, la valeur de la vitesse, déterminée pour des temps compris entre 40 et 80 minutes, est supérieure à celle qui se rapporte à des temps légèrement plus longs ; cet intervalle de temps correspond, de plus, à la vitesse maximale de durcissement.

La comparaison de ces deux courbes montre que la précipitation a une influence très faible sur la contraction de l'éprouvette. De plus, elle intervient avant cette dernière ou, tout au moins, pour des degrés d'avancement très petits. Les mêmes remarques s'appliqueront pour tous les revenus effectués à des températures inférieures à 510°C.

A 542°C, par contre, la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ est initiée pour des durées de maintien plus courtes et son déroulement oblitère les mesures de dureté de façon très nette (*figure 38 b*).

Il en résulte :

- une diminution importante de la valeur de H_M
- un ralentissement apparent des derniers stades de la réaction de précipitation.

Pour les températures de vieillissement usuelles ($\theta \leq 500^\circ\text{C}$), les mesures de dureté vont donc permettre de suivre l'évolution de la précipitation jusqu'à des taux d'avancement proches de l'unité car seuls les derniers stades de la transformation seront légèrement perturbés par l'apparition de l'austénite. Il faut souligner que cette interaction est d'autant plus importante que la température est plus élevée.

Les mesures dilatométriques permettent de contrôler la formation de l'austénite. Seuls les premiers stades de la réaction sont légèrement altérés et se traduisent par une vitesse apparente un peu trop élevée dans les premières

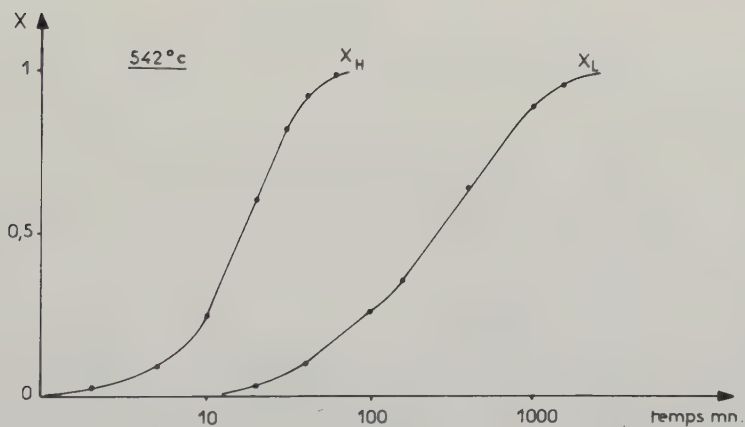
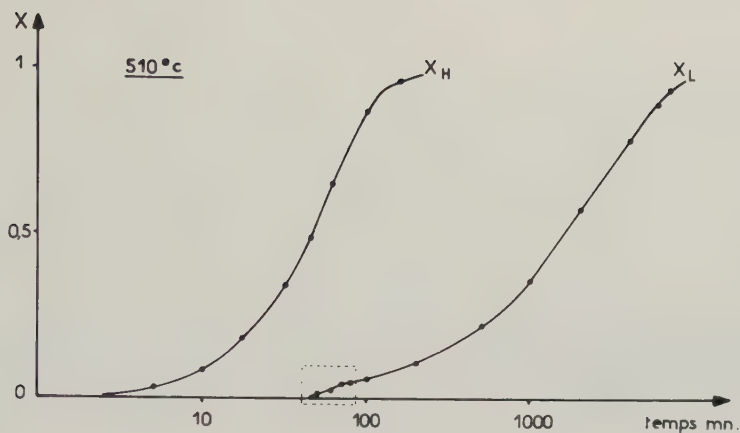


FIGURE 38

Alliage A. Comparaison, pour une même température de revenu, des courbes :

- $x_H = f(t)$ déduites des essais de dureté
- $x_L = f(t)$ obtenues par dilatométrie.

- a) Isotherme 510°C. Les deux courbes sont suffisamment séparées pour que les deux phénomènes puissent être étudiés correctement.
- b) Isotherme 542°C. Les deux courbes ne sont plus séparées dans le temps. La présence de l'austénite perturbe la courbe de précipitation.

heures du revenu.

Le traitement de vieillissement de la martensite d'un acier maraging consiste à réaliser un revenu de durcissement structural au cours duquel seuls les composés intermétalliques précipitent. La formation de l'austénite n'intervient que vers la fin de la transformation globale. La connaissance des vitesses de formation respectives des précipités et de l'austénite permettra de prévoir, à priori, les conditions optimales des traitements thermiques à effectuer pour obtenir les meilleures caractéristiques mécaniques.

4 - Cinétique de précipitation (42)

Le degré d'avancement x de la précipitation est donné par la relation simple :

$$x = \frac{H_t - H_0}{H_M - H_0}$$

La figure 39 représente les variations de $\log \log \frac{1}{1-x}$ en

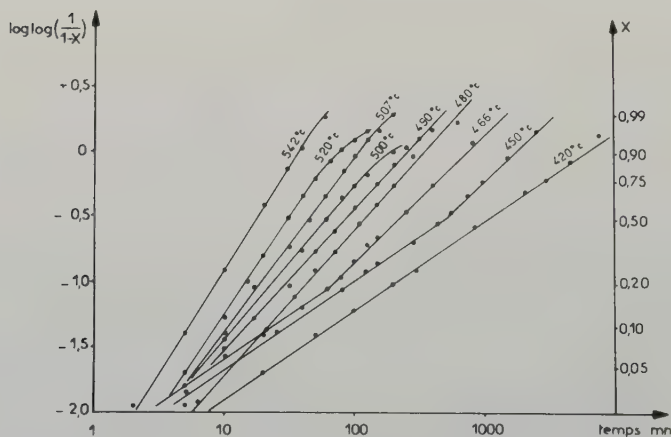


FIGURE 39

Représentation logarithmique des courbes de dureté de la figure 36.

$\log \log \frac{1}{1-x}$ est donné en fonction de $\log t$.

fonction de $\log t$. Elle montre que les différents points expérimentaux se placent sur des droites ou, quelquefois sur des segments de droites. L'évolution de la précipitation est conforme à l'équation de Johnson et Mehl jusqu'à des taux d'avancement voisins de 0,90. Une légère anomalie peut être décelée au delà de ce taux et la courbe s'infléchit vers les temps croissants.

Le tableau IV.1 fournit les valeurs de l'exposant $\underline{n}$, calculées à partir de la pente des droites de la figure 39, pour différentes températures de revenu. Nous avons noté dans quels domaines ces valeurs s'appliquent.

Tableau IV.1

Température °C	$\underline{n}_1$	Domaine d'application	$\underline{n}_2$	Dureté maximale H_M
420	0,68	$0 < x < 1$		437
450	0,68	$x < 0,50$	0,96	431
466	0,70	$x < 0,20$	1,00	422
480			1,10	410
490			1,10	408
500			1,20	400
507			1,34	399
520			1,50	392
542			1,63	372

- aux températures inférieures à 450°C, la loi de Johnson et Mehl n'admet qu'une seule valeur pour l'exposant $\underline{n}$, voisine de 2/3.
- entre 450 et 540°C, $\underline{n}$ croît de façon continue avec la température de 0,96 à 1,60 environ.
- vers 450°C, on obtient finalement deux valeurs pour $\underline{n}$; l'une voisine de 2/3, l'autre de 1. On peut donc s'attendre à trouver au moins deux mécanismes pour interpréter la cinétique.

Le premier mécanisme n'est mis en évidence qu'aux températures les plus basses et son domaine d'application diminue quand la température croît ; il est suivi par un autre processus caractérisé par des valeurs de n égales ou supérieures à l'unité.

Selon Cottrell et Bilby (43), la valeur $n = 2/3$ correspond à une germination localisée sur les dislocations dans les premiers stades de la précipitation. Les auteurs ont étudié la cinétique d'accumulation d'atomes de soluté autour des dislocations ; leurs calculs conduisent à une équation de la forme :

$$x = \pi L \left(\frac{AD}{KT} \right) \cdot t)^{2/3}$$

x : fraction de soluté précipité sur les dislocations

L : densité de dislocations

D : constante de diffusion

T : température absolue

K : constante de Boltzman

A : coefficient qui dépend des constantes élastiques du matériau, de la distorsion introduite par le soluté et du module du vecteur de Burgers de la dislocation.

Cette expression n'est applicable que pour les premiers instants de la transformation.

Par la suite, Harper (44) l'a modifiée pour rendre compte de la chute de concentration dans la matrice au cours de la précipitation. Il a supposé que le rapport $\frac{dx}{dt}$ est constamment proportionnel à la fraction $(1 - x)$ du soluté restant :

$$\frac{dx}{dt} = \pi \cdot L \cdot \left(\frac{AD}{KT} \right)^{2/3} \cdot \frac{2}{3} \cdot t^{-\frac{1}{3}} \cdot (1 - x)$$

relation dont l'intégration conduit à l'équation :

$$x = 1 - \exp. - \left[\pi L \left(\frac{AD}{KT} \cdot t \right)^{2/3} \right]$$

qui n'est autre que l'équation bien connue de Johnson et Mehl :

$$x = 1 - \exp. - (kt)^n$$

avec

$$n = 2/3$$

$$k = (\pi L)^{3/2} \cdot \frac{AD}{KT}$$

Dans notre étude, la microscopie électronique confirme la germination des précipités sur les dislocations au début du revenu (*figure 47*).

Quant à la nature du second mécanisme, caractérisé par des valeurs de $\underline{n}$ égales ou supérieures à l'unité, elle correspond certainement à un processus de germination-croissance contrôlé par la diffusion. Mais, dans ce cas, il est difficile de déterminer le mécanisme exact de la transformation car la littérature offre plusieurs possibilités.

Dans le cas d'un processus de germination-croissance dans la masse, dans lequel les sites de germination potentielle sont répartis initialement au hasard, l'exposant $\underline{n}$ peut prendre plusieurs valeurs (voir annexe I). Deux mécanismes sont susceptibles d'être retenus pour expliquer nos résultats.

$1 < n < \frac{3}{2}$: croissance à partir de particules de volume initial non négligeable

$\frac{3}{2} < n < \frac{5}{2}$: vitesse de germination décroissante
croissance de cristallites de forme quelconque
dont la taille initiale est négligeable.

Bien qu'à 480°C, l'ordre $\underline{n}$ de la précipitation corresponde à une valeur égale à 1,10, la microscopie électronique montre que les précipités apparaissent en très grande quantité sur les dislocations après un maintien isotherme de quatre heures à cette température. Pour un tel mécanisme, la valeur de $\underline{n}$ attendue serait de 2/3.

Par contre, des revenus de durée supérieure tendent à provoquer une précipitation dans la masse. On peut donc estimer que le phénomène global observé est la somme de deux phénomènes partiels qui possèdent chacun des vitesses de germination et de croissance propres et admettent des valeurs données de $\underline{n}$. L'exposant $\underline{n}$ expérimental sera alors compris entre les deux valeurs limites de $\underline{n}$ pour les deux processus suivants :

- germination-croissance sur les dislocations
- germination-croissance dans la masse

et ses fluctuations seront fonction de la part prise par l'un ou l'autre des deux processus.

Peters et Cupp (45) avaient effectué des mesures de résistivité sur un alliage ternaire Fe-Ni-Mo de composition voisine (17,25 pds % Ni-5,40 pds % Mo) dans l'intervalle de température 390-540°C. Ils avaient utilisé une loi d'avancement de la forme :

$$\bar{C} = C_0 - Kt^m$$

C_0 : concentration initiale en molybdène dans la matrice

$\bar{C}$: concentration moyenne au temps $\underline{t}$.

Dans cette étude l'exposant de croissance $\underline{m}$ augmente régulièrement de 0,33 à 0,66. De plus, aux températures inférieures ou égales à 480°C, la transformation admet deux régimes différents :

- un régime initial lent
- un régime final qui admet la loi de croissance normale.

Par la suite et pour un alliage à 20,49 pds % Ni et 5,36 pds % Mo, C. Servant (46) a constaté par thermorésistivité que les cinétiques de précipitation sont décrites par une seule équation d'évolution du type Johnson-Mehl avec une valeur de l'exposant n comprise entre 0,8 et 2,0.

5 - Détermination de l'énergie d'activation apparente relative à la précipitation

Comme dans le cas des alliages binaires, l'énergie d'activation peut être calculée à partir des variations avec la température du coefficient k dans l'équation de Johnson et Mehl. Le tableau IV.2 rassemble les valeurs de k obtenues :

Tableau IV.2

Température °C	$k(s^{-1})$
420	$9,58 \cdot 10^{-6}$
450	$2,42 \cdot 10^{-5}$
466	$5,52 \cdot 10^{-5}$
480	$9,58 \cdot 10^{-5}$
490	$1,42 \cdot 10^{-4}$
500	$2,30 \cdot 10^{-4}$
507	$2,84 \cdot 10^{-4}$
520	$4,19 \cdot 10^{-4}$
542	$7,63 \cdot 10^{-4}$

La figure 40 qui représente les variations de $\log k$ en fonction de l'inverse de la température absolue $\frac{1}{T}$, est une droite dont la valeur de la pente permet de déterminer l'énergie d'activation apparente associée à la précipitation. Cette dernière, voisine de 45 kcal./at.g., est une valeur moyenne qui ne peut, en aucun cas, décrire entièrement l'évolution globale de la transformation. En effet, ce calcul s'applique difficilement à cette étude car :

- la représentation graphique de la fonction $\log \log \frac{1}{1-x} = f(\log t)$ fournit un faisceau de droites concourantes. La valeur de n_2 ($n_2 \geq 1$) augmente constamment avec la température. Il faut alors s'attendre à trouver une énergie d'activation qui dépend du degré d'avancement.
- on obtient deux valeurs différentes de $\underline{n}$ de part et d'autre de la température d'essai de 450°C.

La méthode de Burke qui permet de calculer l'énergie d'activation sans expliciter la fonction que représentent les courbes expérimentales, est plus appropriée à ce genre de détermination. Elle consiste à mesurer le temps t_x nécessaire pour atteindre un taux déterminé $\underline{x}$ de précipitation. Les valeurs de $\log t_x$ sont portées en fonction de $1/T$ sur la figure 41 pour diverses valeurs de $\underline{x}$. Cette représentation fournit des droites dans le domaine de température 450-520°C. La pente de ces droites augmente régulièrement avec $\underline{x}$ et ne permet de déterminer qu'une énergie d'activation apparente $\underline{Q}$ dont les valeurs sont consignées dans le tableau IV.3

Tableau IV.3

Degré d'avancement $\underline{x}$	Energie d'activation apparente $\underline{Q}$ kcal./at. g.
0,20	30,2
0,40	38,0
0,50	42,0
0,75	48,5
0,90	53,0

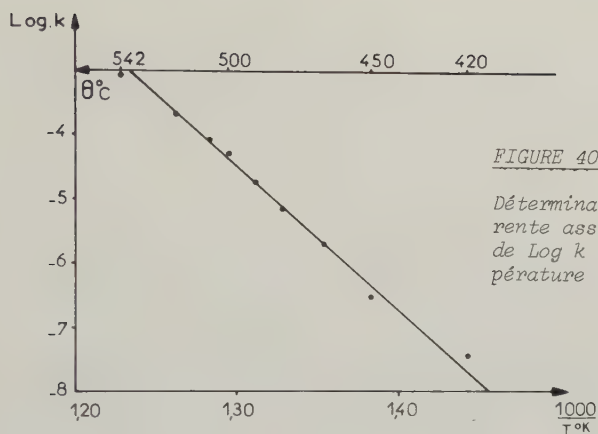


FIGURE 40

Détermination de l'énergie d'activation apparente associée à la précipitation. Variation de $\text{Log } k$ en fonction de l'inverse de la température absolue $1/T^{\circ}\text{K}$.

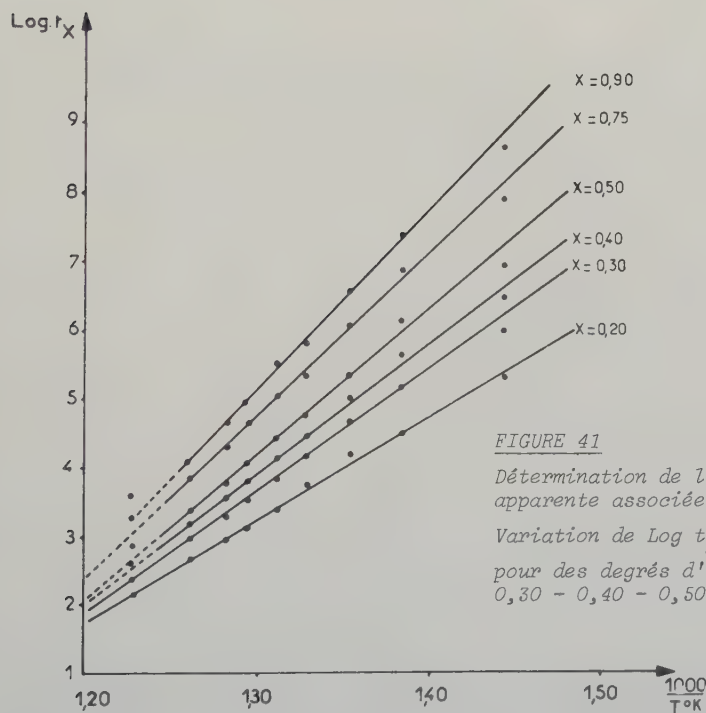


FIGURE 41

Détermination de l'énergie d'activation apparente associée à la précipitation. Variation de $\text{Log } t_x$ en fonction de $1/T$ pour des degrés d'avancement $x = 0.20 - 0.30 - 0.40 - 0.50 - 0.75 \text{ et } 0.90$

Pour des taux d'avancement inférieurs à 0,20, l'énergie d'activation est très faible. Elle pourrait correspondre à un processus de germination sur les dislocations et à une croissance rapide provenant de la diffusion d'atomes. Cette dernière serait facilitée par l'excès de défauts du réseau.

Lorsque le degré d'avancement croît, la valeur de l'énergie d'activation apparente augmente régulièrement dans l'intervalle 25-57 kcal./at. g., ainsi qu'en témoigne la figure 42 dans laquelle sont portées en fonction de x les différentes valeurs de Q . Il est remarquable que l'énergie d'activation apparente tende vers une limite supérieure pour $x = 1$, très proche de la valeur de l'énergie d'activation de 57,7 kcal./at. g. donnée pour l'hétérodiffusion du molybdène dans le fer α .

Cette évolution linéaire de l'énergie d'activation apparente est probablement due à l'interaction des deux processus évoqués précédemment, à

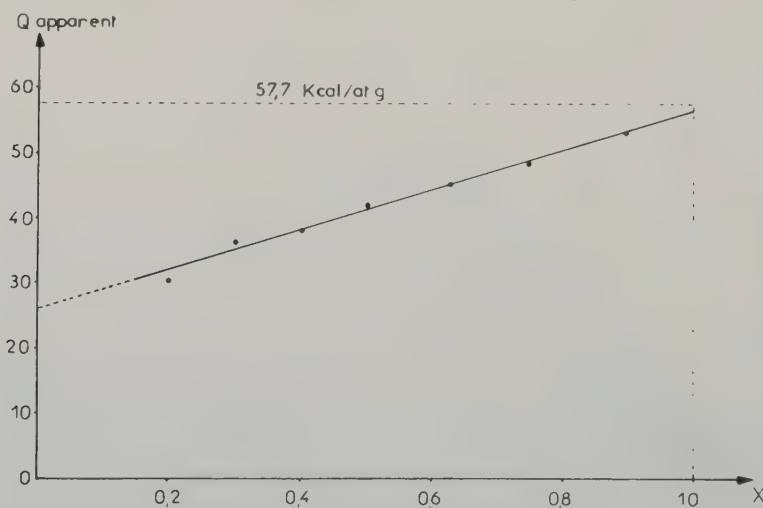


FIGURE 42

Variation linéaire de l'énergie d'activation apparente Q associée à la précipitation en fonction du degré d'avancement x de la transformation.

La valeur de Q augmente régulièrement entre les valeurs limites : 25 - 57 kcal./at.g.

savoir :

- germination-croissance sur les dislocations
- germination-croissance dans la masse, à partir de germes répartis au hasard .

Le premier mécanisme prédomine dans les stades initiaux de la transformation et sa prépondérance est d'autant plus forte que la température est plus basse. Puis, le second processus de germination-croissance dans la masse intervient progressivement et demeure seul vers la fin de la transformation de telle sorte que Q tend vers une valeur limite voisine de celle de l'énergie d'activation associée à la diffusion du molybdène dans le fer α .

Des résultats sensiblement analogues ont été obtenus par C. Servant (46) qui a observé des valeurs comprises entre 38,3 et 55,5 kcal./at. g. D'après cet auteur que nous citons textuellement, ces faits peuvent être justifiés par le raisonnement suivant :

"Au fur et à mesure que la fraction transformée x augmente, il reste de moins en moins de molybdène susceptible de former des précipités, donc la germination et la croissance des précipités formés en dernier lieu nécessitent de mettre en jeu une énergie croissante ; on peut également supposer qu'il existe une compétition entre les différents précipités formés en voie de croissance pour la capture des atomes de molybdène."

6 - Cinétique de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$

La figure 43 représente les courbes transformées $\log \log \frac{1}{1-x} = f(\log t)$, calculées à partir des données de la figure 37. La linéarisation de l'équation de Johnson et Mehl conduit à l'obtention de droites sensiblement parallèles dont la pente n est voisine de 0,90 pour des températures inférieures à 550°C. La période initiale de la courbe est perturbée par la précipitation qui provoque une

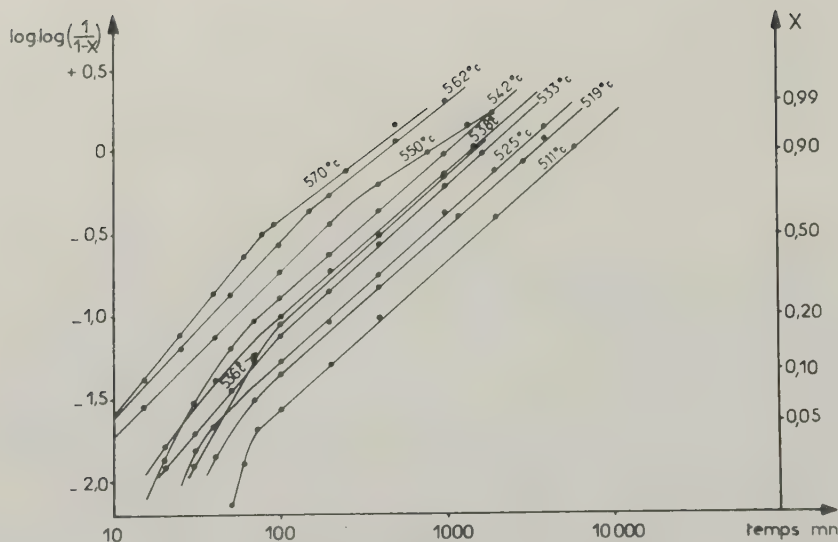


FIGURE 43

Alliage A. Représentation de $\log\log \frac{1}{1-x}$ en fonction de $\log t$ pour la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ étudiée par dilatométrie isotherme.

contraction qui vient se superposer à la formation de l'austénite. L'action cumulée de ces deux effets entraîne une légère augmentation de la vitesse initiale apparente. Il en résulte que, dans l'intervalle de température exploré, la loi de Johnson et Mehl est applicable pour des durées de revenu supérieures à 100 minutes environ. Le tableau IV.4 indique les principales valeurs de $\underline{n}$ obtenues.

Pour des températures supérieures à 550°C, la figure 43 met en évidence deux pentes successives :

- $n \geq 1$ pour des degrés d'avancement inférieurs à 0,60 environ
- $0,7 < n < 0,8$ pour les derniers stades de la transformation.

La loi d'Austin-Rickett :

$$x = (k_2 t)^P (1 - x)$$

Tableau IV.4

Température °C	n	Domaine d'application
511	0,89	$x > 0,05$
519	0,90	$x > 0,09$
525	0,88	$x > 0,08$
533	0,90	$x > 0,15$
536	0,90	$x > 0,15$
538	0,87	$x > 0,15$
542	0,87	$x > 0,19$
550	1,00	$0,05 < x < 0,55$ puis $n \sim 0,65$
562	1,05	$x < 0,60$ puis $n \sim 0,78$
570	1,20	$x < 0,55$ puis $n \sim 0,76$

fournit une meilleure représentation des variations du degré d'avancement en fonction du temps aux températures supérieures à 550°C.

L'équation représentant l'évolution de la formation de l'austénite dans les alliages ternaires fer-nickel-molybdène est sensiblement identique à celle qui est valable pour les alliages binaires fer-nickel. La valeur de l'énergie d'activation de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ est voisine de 69 kcal./at.g. (figure 44), valeur très voisine de celle que l'on observe dans les alliages binaires fer-nickel à 15 et 20 % de nickel (66-68 kcal./at.g.)

III - ETUDE, PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE, DU REVENU DE LA MARTENSITE α' DE

L'ALLIAGE TERNAIRE Fe-19 Ni-5 Mo

1 - Microstructure de l'alliage brut de trempe

La microscopie électronique sur lames minces a permis de déceler

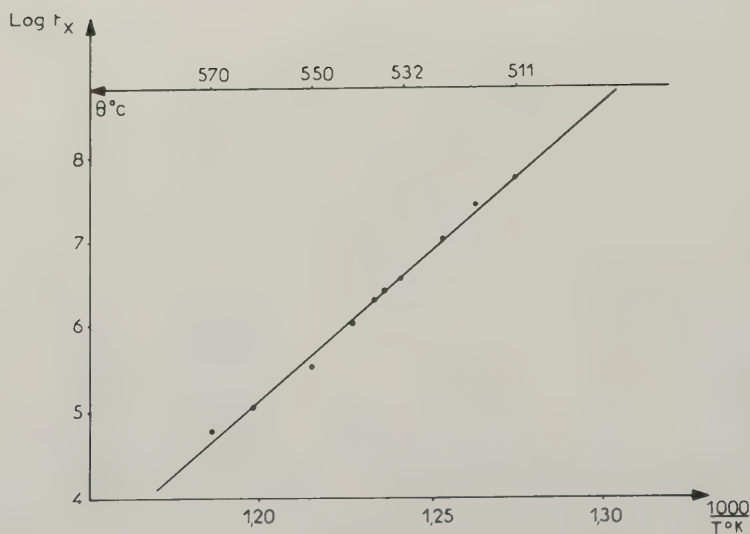


FIGURE 44

Détermination de l'énergie d'activation de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$.
Variation de $\text{Log } t_x$ en fonction de $1/T$.

t_x = temps nécessaire pour atteindre un taux de transformation $x = 0,63$.

l'aspect structural de la martensite obtenue par trempe à partir de 850°C . La structure en microbandes de l'alliage binaire Fe-20 % Ni se retrouve dans le ternaire mais est moins marquée. Par contre, de petits rassemblements de défauts ou de micromacles parallèles font leur apparition en certains endroits de la matrice comme en témoigne la micrographie 45.

La microdiffraction des électrons sur une zone contenant des fautes fournit, après orientation et inclinaison convenables de la préparation, un cliché de diffraction caractéristique de micro-macles $\{112\}$ de la martensite α' .

Les clichés 46 a et b représentent respectivement des coupes (311) et (110) de la matrice. Dans ces deux exemples, la préparation est orientée de manière à se placer dans le cas simple où le plan de macle (211) est parallèle

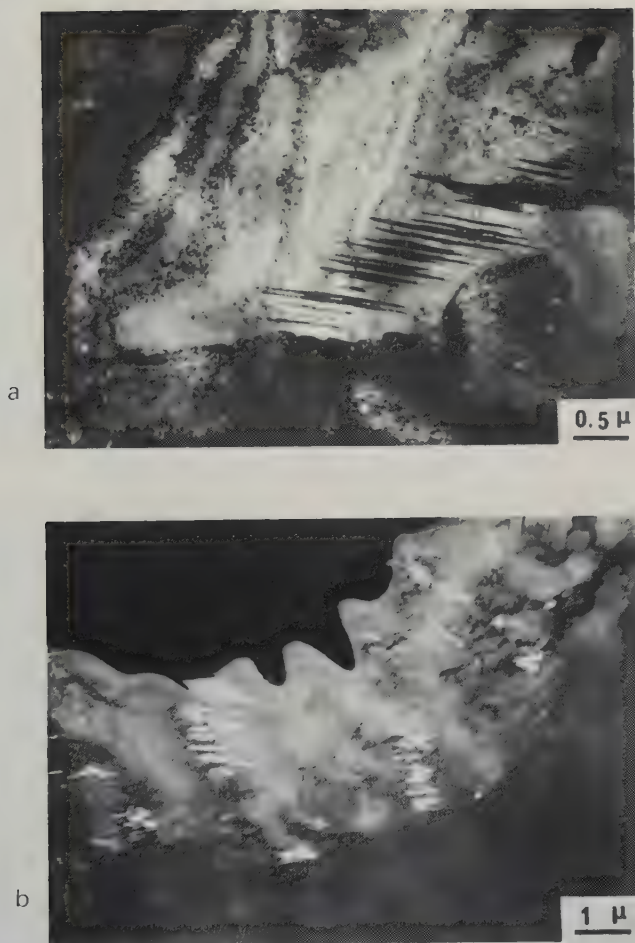


FIGURE 45

Microstructure de trempe de l'alliage A.

- a) La matrice martensitique contient de petits rassemblements de micromacles {112}*
- b) Micrographie en fond noir de Bragg effectuée à partir d'une tache de macle.*

au faisceau d'électrons. L'axe de macle est alors parallèle au plan réciproque correspondant au cliché de diffraction. De ce fait, le cliché de diffraction d'une macle s'obtient immédiatement par simple rotation de 180° autour de l'axe de macle, en l'occurrence la direction $[\bar{1}12]$. Les taches les plus importantes correspondent à la matrice α' . Dans la direction $[\bar{1}12]$ se trouvent des taches d'intensité plus faible, situées au tiers de la distance entre deux taches fondamentales de la martensite. Certaines d'entre elles proviennent des macles, et d'autres de la double diffraction. L'origine des diverses réflexions est inscrite à la droite des deux clichés.

Soient :

H, K, L	les indices du plan de macle
h, k, l	les indices des plans dans l'élément non maculé
h', k', l'	les indices des transformées de h, k, l qui se trouvent dans l'élément maculé.

Les formules de transformation qui font passer d'un élément normal du réseau cubique centré à l'élément maculé correspondant, sont les suivantes :

$$h' = -h + \frac{2H(hH + kK + lL)}{H^2 + K^2 + L^2}$$

$$k' = -k + \frac{2K(hH + kK + lL)}{H^2 + K^2 + L^2}$$

$$l' = -l + \frac{2L(hH + kK + lL)}{H^2 + K^2 + L^2}$$

Les micro-macles $\{211\}$ sont disséminées dans la matrice en séries plus ou moins denses. Quelquefois elles se trouvent à l'intérieur des bandes de la martensite.

Des micrographies obtenues en fond noir de Bragg confirment la nature maculée de la phase α' (micrographie 45 b).

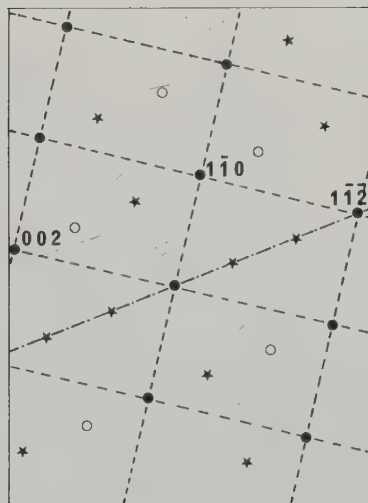
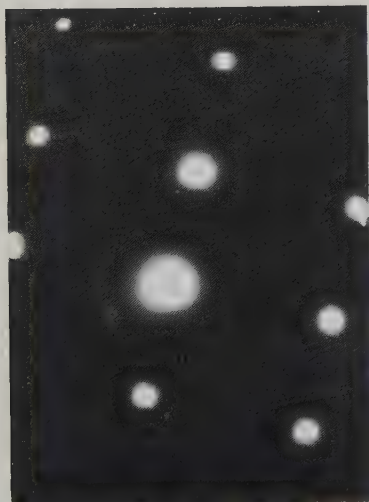
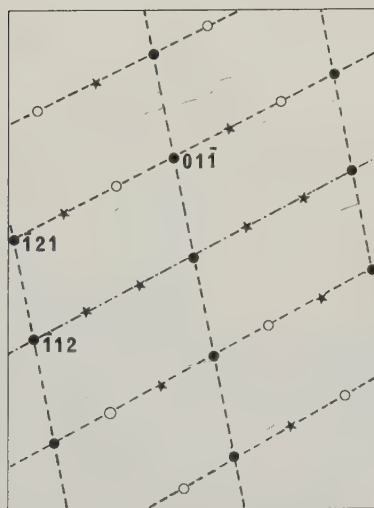


FIGURE 46

Clichés de diffraction électronique.

a - Coupe (311) de la matrice martensitique α'

b - Coupe (110) de la martensite α' obtenue à partir de micromacles {211} convenablement orientées.

Des taches supplémentaires, situées au $1/3$ et aux $2/3$ de la distance entre deux taches fondamentales de la matrice, apparaissent dans la direction $[112]$:

- certaines sont des taches de macles o
- d'autres sont dues à la double diffraction *

2 - Evolution de l'aspect micrographique au cours du revenu

Un revenu de courte durée (2 minutes) à 420°C, suivi d'une trempe à l'eau, ne semble pas avoir une incidence sur l'aspect micrographique de la préparation bien que ce type de traitement provoque une élévation de dureté de l'ordre de 40 kg/mm². Le nombre des micro-macles reste sensiblement du même ordre de grandeur que dans l'alliage brut de trempe. Aucun signe de précipitation n'apparaît. Il semble que les méthodes d'investigation ne soient plus assez sensibles pour déterminer la nature et atteindre le mécanisme de la transformation initiale. La diffraction des rayons X et la diffraction des électrons ne donnent aucun résultat à ce stade de l'évolution.

On peut supposer que les atomes de molybdène se réorganisent dans le réseau cristallin de la martensite ce qui les conduirait à occuper certaines positions privilégiées constituant ainsi des sites de germination très nombreux et uniformément dispersés dans la matrice. Les embryons seraient de très petite taille et il serait impossible de les détecter par les moyens d'investigation classiques. Seules des études très élaborées au niveau de l'atome ou de son environnement immédiat sont susceptibles d'apporter des renseignements intéressants sur ce point. Elles seront examinées dans le prochain chapitre.

Un revenu de 8 heures à 460°C provoque l'apparition de petits précipités finement dispersés dans la matrice et difficilement observables en fond clair.

Les clichés de microdiffraction des électrons obtenus au microscope électronique Philips EM 200 montrent un anneau diffus contenant quelques taches supplémentaires. Le diamètre de cet anneau est de l'ordre de grandeur de la distance qui sépare deux taches symétriques $(110)_\alpha$. Effectué à partir de ces taches supplémentaires, l'examen en fond noir de Bragg met nettement en évidence les précipités.

Le microscope EM 300 offre des possibilités nettement supérieures à celles de l'EM 200 dans ce genre d'opération car la tache de diffraction utilisée en fond noir peut être ramenée dans l'axe optique de l'appareil. Les images en fond noir présentent alors des contours très nets. En outre, sur cet appareil, le passage de l'examen en fond noir à l'examen en fond clair s'opère très rapidement ce qui est très utile pour différencier immédiatement les divers constituants.

La figure 47 a est un exemple typique de micrographie en fond noir réalisée avec ce microscope sur l'alliage A revenu pendant 4 heures à 480°C. Elle souligne la présence de précipités de très petite taille, légèrement allongés, qui semblent se situer sur un réseau très fin de dislocations. De plus, elle met en valeur, de façon sensiblement uniforme, tous les petits précipités contenus dans un domaine assez vaste.

L'examen de la micrographie 47 b confirme l'existence de petites taches noires sur les dislocations et sur les sous-joints. Quelques îlots d'austénite, peu nombreux, font leur apparition aux interfaces α'/α' .

A ce stade de la transformation, on peut donc admettre que la germination des précipités s'est effectuée préférentiellement sur les dislocations, relativement nombreuses, contenues dans la matrice martensitique.

Pour les durées de vieillissement supérieures, la taille des particules de la phase durcissante croît.

Les micrographies 48 a et b représentent deux stades successifs de la précipitation à 480°C après des durées de revenu respectives de 20 et 50 heures. La structure en lattes, caractéristique de la martensite dans les alliages binaires fer-nickel, est encore visible ici. De même, l'austénite se développe aux interfaces α'/α' et sa croissance est orientée. Les précipités

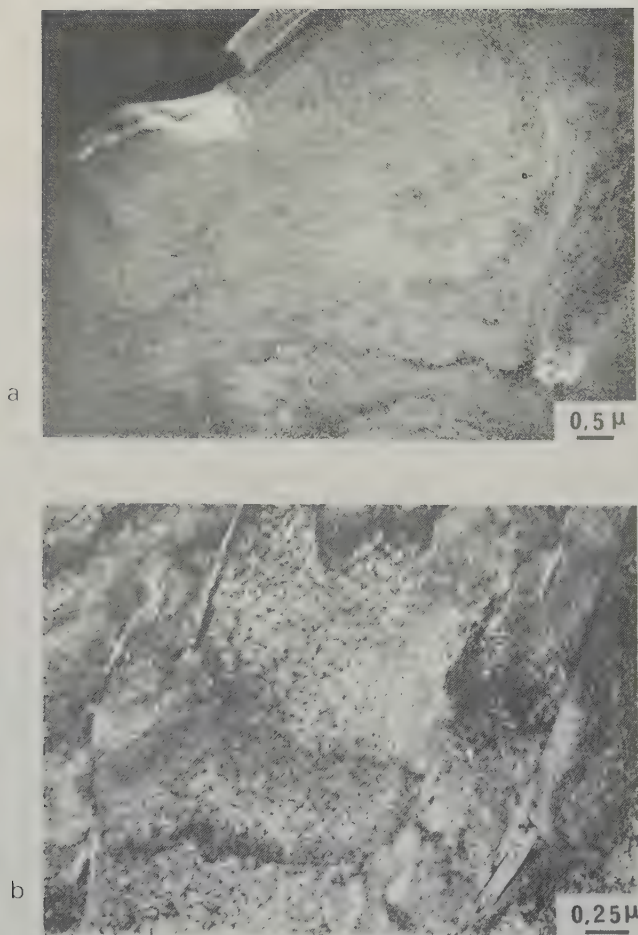


FIGURE 47

Alliage A. Aspect micrographique des précipités obtenus au cours des premières heures du revenu.

- a) Revenu de 4 heures à 480°C. Micrographie en fond noir montrant la formation de précipités de très petite taille sur les dislocations de la matrice.*
- b) Revenu de 4 heures à 480°C. Petits précipités localisés sur les dislocations. Quelques aiguilles d'austénite se développent aux interfaces α'/α'*

sont beaucoup plus contrastés que précédemment et leur taille augmente avec la durée de maintien isotherme. La micrographie 49 nous montre leur forme et leur répartition uniforme. Les dislocations ne sont plus aussi visibles qu'au cours des premiers stades du revenu.

Un maintien de 63 heures à 510°C (figure 48 c et d) conduit à la structure d'équilibre ($\alpha + \gamma$) dont l'aspect micrographique est à rapprocher de celui que nous avons observé dans les alliages binaires à 20 % de nickel (figure 15). En particulier, on retrouve la structure "perlitique" constituée par une alternance de microbandes de ferrite et d'austénite. Les précipités, de forme légèrement discoïde assez mal définie, sont répartis uniformément dans la matrice et ne sont plus localisés sur les dislocations comme dans le stade initial.



FIGURE 49

Alliage A. Revenu 50 heures à 480°C

Micrographie en fond noir montrant l'aspect des précipités noyés dans la matrice.

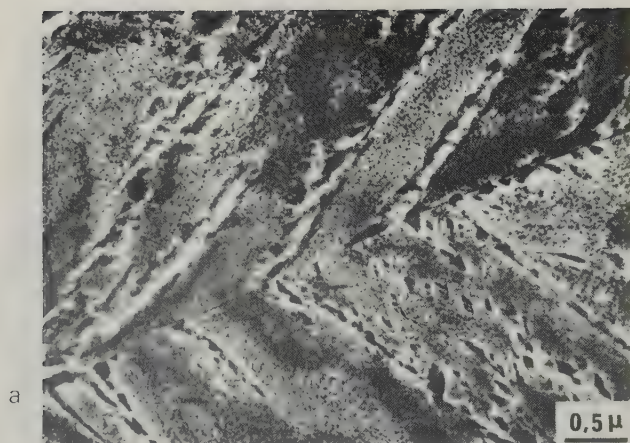
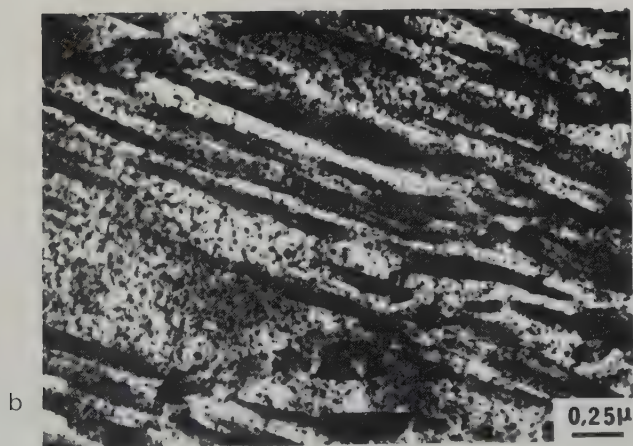
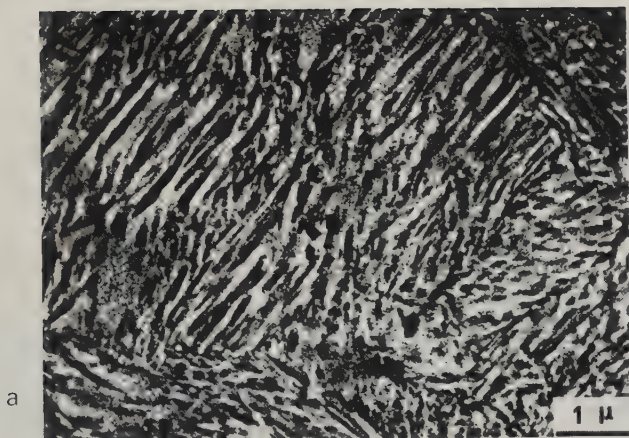


FIGURE 48

Evolution structurale de la martensite α' au cours de traitements de vieillissement à différentes températures.

- a) Revenu de 20 heures à 480°C*
- b) Revenu de 50 heures à 480°C*



c et d) Revenu de 63 heures à 510°C

A partir d'une certaine durée de vieillissement les précipités sont répartis uniformément dans la matrice ; ils ont une forme sphérique ou discoïde.

La structure ($\alpha + \gamma$) est analogue à celle qui est obtenue dans l'alliage binaire Fe-20 % Ni.

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que, d'une part les valeurs prises par l'exposant n de la loi de Johnson et Mehl, d'autre part, les variations de l'énergie d'activation apparente avec le taux d'avancement, postulaient l'existence d'au moins deux mécanismes de précipitation. Nos observations micrographiques renforcent cette hypothèse.

La mise en oeuvre de la diffraction des rayons X ne permet pas de régler le différend qui oppose les divers chercheurs sur la nature de ces précipités très fins. Certains auteurs ont noté la formation de Ni_3Mo , d'autres de Fe_2Mo ou $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Mo}$ (47) (48) et enfin de la phase $\sigma\text{-FeMo}$ (49). Une seule raie apparaît généralement sur les diffractogrammes. Elle correspond à une distance interréticulaire d voisine de 2,19 Å soit, sensiblement la distance d relative à la réflexion la plus intense (01.3) de la phase de Laves Fe_2Mo (voir annexe IV). Ce composé, de structure hexagonale, a une maille complexe de type MgZn_2 et possède les paramètres cristallins suivants (50) :

$$\begin{aligned} a &= 4,745 \text{ Å} \\ c &= 7,734 \text{ Å} \\ \frac{c}{a} &= 1,630 \end{aligned}$$

L'utilisation de la microdiffraction des électrons n'apporte que peu d'informations supplémentaires car la phase durcissante diffracte très mal. Les clichés présentent le plus souvent un anneau diffus qui contient quelques taches, associées par paires. Ces dernières proviennent des familles de plans dont les distances réticulaires sont voisines de 2,18 Å. Bien que très proches du faisceau incident, elles sont très peu intenses. L'absence de réflexions plus éloignées n'a donc rien de surprenant. Il en résulte que l'interprétation des clichés reste très délicate et ce, d'autant plus, que les différentes phases plausibles possèdent des distances interréticulaires voisines.

Dans quelques cas, des clichés de points ont pu être observés. Ils confirment la présence de la phase de Laves Fe_2Mo . En général, ces clichés

sont très complexes. G. Thomas (51) interprète cette complexité par des diffractions multiples dues aux interactions entre les réflexions de l'austénite et de la martensite, placées en relation d'orientation.

IV - INFLUENCE DE LA TENEUR EN NICKEL ET EN MOLYBDENE

Après avoir étudié la précipitation dans l'alliage ternaire Fe-19 at. % Ni - 3 at. % Mo, il nous a paru intéressant de déterminer l'influence de différents teneurs en nickel et en molybdène sur la morphologie et les caractéristiques de la matrice brute de trempe puis revenue. Dans ce but, nous avons préparé quatre alliages par les techniques décrites précédemment. Après homogénéisation, ils ont été trempés de 880°C puis analysés par diffraction des rayons X. Des essais de dureté ont permis par la suite de comparer leurs propriétés respectives.

1 - Influence de la teneur en molybdène dans les alliages ternaires Fe-Ni-Mo à 19 % de nickel.

1.1 - Structure de trempe

A teneur en nickel constante, une augmentation de la teneur en molybdène entraîne un abaissement du point $\underline{M}_S$ de transformation martensitique qui peut descendre en-dessous de la température ambiante :

- la structure de l'alliage binaire Fe-20 % Ni trempé de 850°C est celle d'une martensite massive $\underline{\alpha}'$ en lattes, contenant une forte densité de dislocations
- par trempe à l'eau, l'alliage ternaire à 3 at. % Mo (A) donne également une martensite massive $\underline{\alpha}'$.

- pour les mêmes conditions de trempe, une élévation de la teneur en éléments d'addition à 6 at. % (alliage B), provoque la formation de martensite α' et la rétention d'austénite. Une trempe à l'azote liquide s'avère alors nécessaire pour transformer cette dernière phase
- par contre, le refroidissement à l'azote liquide reste inefficace lorsque la teneur en molybdène atteint 8,5 at. %. La diffraction des rayons X révèle une grande quantité d'austénite. Il en résulte une dureté très faible, voisine de 155 H_{V30} (tableau IV.5).

Des essais de dureté, effectués sur les différentes structures trempées, mettent en relief la part importante prise par l'élément d'addition qu'est le molybdène dans le durcissement de la solution solide sursaturée α' . Par exemple, la dureté passe de 265 H_{V30} dans l'alliage A à 3 at. % Mo à 362 H_{V30} dans l'alliage B à 6 at. % Mo. Ces résultats sont consignés dans le tableau IV.5 et comparés à ceux qui avaient été enregistrés dans le cas du binaire Fe-20 % Ni ou $H_V = 230$.

1.2 - Précipitation au cours du revenu. Vieillissement

La figure 50 montre l'évolution de la dureté Vickers de l'alliage B trempé de 880°C dans l'azote liquide puis revenu à 450°C. Des durées de revenu très courtes (30 secondes) entraînent une variation brutale de la dureté, plus importante encore que celle que nous avons déjà observée dans l'alliage A. Un maintien isotherme d'une minute à 450°C fait passer la dureté de :

265 à 307 H_{V30}	alliage à 3 at. % Mo
362 à 437 H_{V30}	alliage à 6 at. % Mo

La dureté passe de 362 à 437 H_{V30} en 30 secondes, reste pratiquement quelques minutes à cette valeur puis croît lentement jusqu'à une limite voisine de 515 H_{V30} .

Tableau IV.5

ALLIAGES	Référence	II	A	B	C	D
	Composition at. %					
Structure de trempe	Fe-20 Ni	Martensite massive	Fe-19 Ni - 3 Mo	Fe-19 Ni - 6 Mo	Fe-18 Ni - 8,5 Mo	Fe-5 Ni-6 Mo
Dureté H_{V30} (trempe à - 195°C)		230	265	362	155	315
REVENU	Température °C	450	450	450		550
	H_V - 1 mm. H_{V30}	230	307	437		312
	H_M		431	515		429

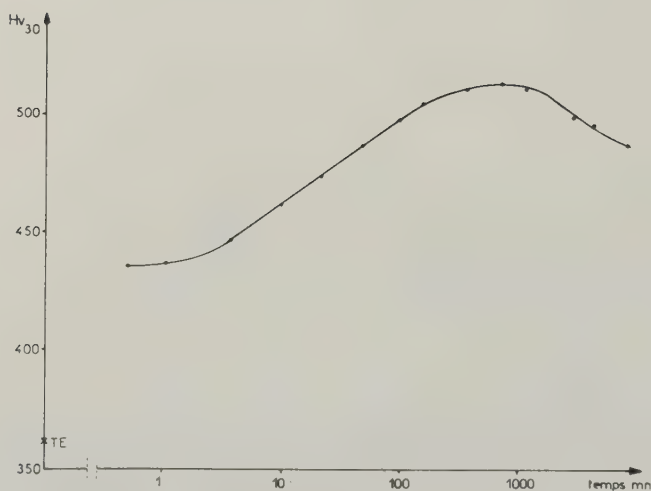


FIGURE 50

Alliage B. Fe-19 at. % Ni - 6 at. % Mo trempé de 880°C

Structure de trempé : martensite massive α'

Evolution de la dureté Vickers au cours du vieillissement isotherme à 450°C

* T.E. : dureté de l'alliage brut de trempé

Finalement, elle commence à décroître après 15 heures de revenu.

Le tableau IV.5 rassemble les principaux résultats obtenus sur les différents alliages étudiés.

1.3 - Structures de revenu

La structure de revenu de l'alliage ternaire à faible teneur en molybdène est constituée par de petits précipités discoïdes noyés dans une matrice ferritique. L'austénite se forme toujours sur les sous-joints.

Lorsque la teneur en molybdène croît, l'aspect général de la structure reste identique mais un constituant supplémentaire fait son apparition sous la forme de nodules grossiers. Le nombre de ces cristallites

augmente avec la teneur en élément d'addition. Pas décelables aux faibles concentrations (alliage A), ces nodules apparaissent en petite quantité lors du revenu de l'alliage B, puis leur nombre croît sensiblement dans l'alliage C.

La micrographie électronique 51 montre un exemple d'un tel nodule. De nombreuses lignes parallèles le traversent qui s'observent pour certaines inclinaisons de la préparation par rapport au faisceau d'électrons. Sur les clichés de diffraction, elles provoquent des taches allongées et, quelquefois, des lignes de diffusion perpendiculaires aux stries.

Apparemment, la structure semble résulter de la superposition de feuillets très minces.

A l'inverse des petits précipités rencontrés dans toutes les structures de revenu, les gros nodules diffractent très bien et donnent des clichés de monocristaux dont l'analyse révèle la phase hexagonale $\underline{\mu}$ (50), du type Co_7Mo_6 et de paramètres cristallins :

$$\begin{aligned} a &= 4,754 \text{ \AA} \\ c &= 25,71 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La maille peut également être décrite par un rhomboèdre de paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 9,001 \text{ \AA} \\ \alpha &= 30^\circ 62' \\ \text{groupe spatial} &: R \bar{3} m \end{aligned}$$

Les clichés de diffraction de *la figure 53* donnent deux coupes (31.1) et ($\bar{4}$ 1.1), caractéristiques de la phase $\underline{\mu}$ (voir annexe V).

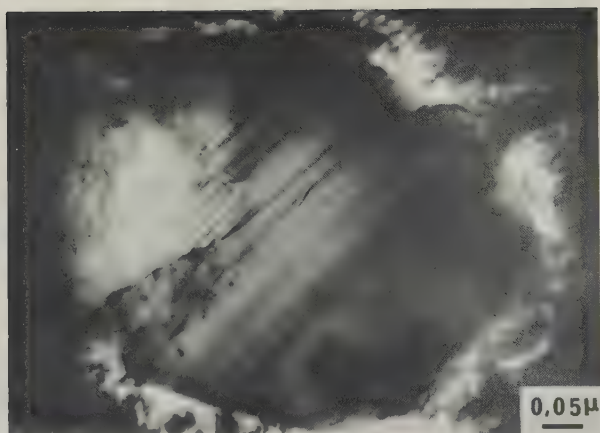


FIGURE 51

Aspect structural d'un gros nodule de phase μ obtenu au cours du vieillissement de l'alliage C à 480°C.

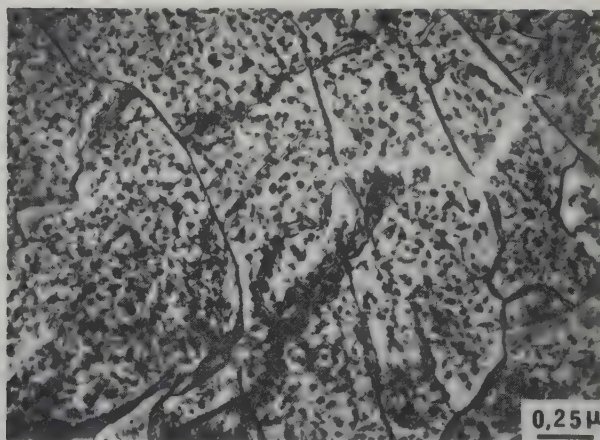


FIGURE 52

Aspect micrographique de la structure de revenu (4 heures à 600°C) de l'alliage D. De petits précipités sont répartis uniformément dans la matrice ferritique.

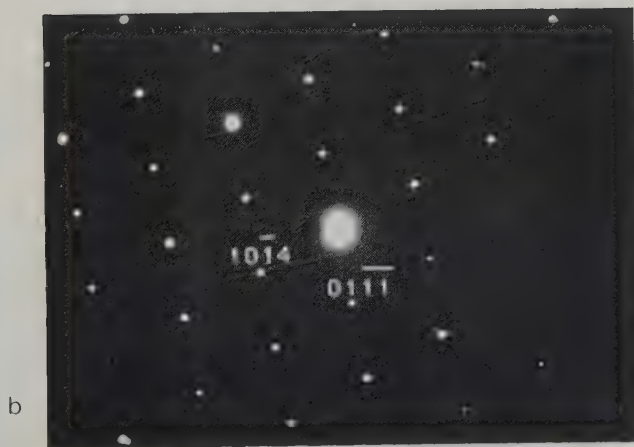
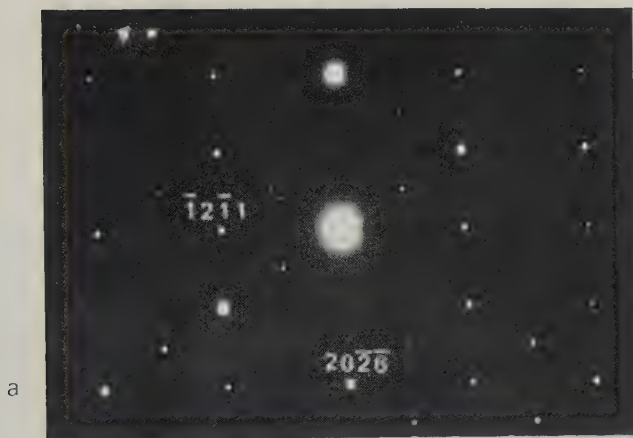


FIGURE 53

Clichés de diffraction électronique réalisés sur un nodule de la phase μ

a) coupe (31.1)

b) coupe ($\bar{4}1.1$)

2 - Influence de la teneur en nickel. Structure ferritique

Les clichés de diffraction électronique effectués à partir des petits précipités discoïdes des alliages ternaires à 19 % de nickel, présentent généralement un seul anneau diffus avec des ponctuations, identique à celui que l'on rencontre dans l'alliage à 3 % de molybdène (A). Il en est ainsi quelle que soit la teneur en molybdène.

Nous avons alors diminué sensiblement la teneur en nickel de manière à passer d'une structure martensitique en lattes à une structure ferritique à gros cristaux. L'alliage D, préparé dans ce but, contient 5 at. % Ni et 6 at. % Mo et possède, après trempe, une structure ferritique dont la dureté est de 315 H_V (tableau IV.5).

2.1 - Structures de revenu

a) - Les premiers stades du vieillissement sont marqués par l'apparition de petits précipités, identiques à ceux que nous avons décrits précédemment sans pouvoir les identifier. Ils sont répartis uniformément dans toute la matrice ferritique comme le montre la micrographie électronique 52 obtenue sur l'alliage D maintenu 4 heures à 600°C.

Le cliché de diffraction électronique 54 a été effectué sur une coupe $(111)_\alpha$ de la matrice. Un anneau large et diffus, présentant des renforcements dans les directions $\langle 211 \rangle_\alpha$, semble réunir les réflexions $(110)_\alpha$. Une analyse détaillée de cet anneau permet de distinguer plusieurs taches situées sur des cercles de diamètres légèrement différents. Ces derniers correspondent à des distances interréticulaires comprises entre 1,98 et 2,18 Å soit sensiblement le domaine des réflexions les plus intenses de la phase λ de Laves ou Fe_2Mo .



FIGURE 54

Cliché de diffraction électronique effectué sur les petits précipités de l'alliage D.

Coupe $(111)_\alpha$ de la ferrite

On observe :

- *un anneau diffus présentant des renforcements dans les directions $\langle 211 \rangle_\alpha$. Les distances $\underline{d}$ calculées sont comprises entre 1,98 et 2,18 Å.*
- *quelques taches correspondant à des distances interréticulaires $\underline{d} \sim 1,28$ Å*

Ce résultat vient renforcer l'hypothèse émise précédemment, selon laquelle les petits précipités finement dispersés, observés en permanence dans les structures de revenu des alliages ternaires Fe-Ni-Mo, correspondraient à la phase Fe_2Mo ou $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Mo}$.

Miller et Mitchell (47) ont extrait ces précipités dans un alliage à 18,5 Ni et 7,1 Mo, revenu 16 heures à 550°C. Leur analyse a conduit à la composition suivante : $(\text{Fe}, \text{Ni})_{2,09}\text{Mo}$.

Edneral et Perkas (48) ont obtenu des résultats analogues sur un alliage Fe-16,8 Ni - 5 Mo, soit $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Mo}$.

b) - Des durées de maintien prolongées, par exemple de 60 heures à 550°C, provoquent la formation de gros nodules de phase μ .

2.2 - Revenu de la structure ferritique

Nous avons suivi le vieillissement de l'alliage D à l'aide d'essais de dureté. La figure 55 représente les variations de H_{V30} en fonction de $\log t$ pour une température de traitement de 550°C.

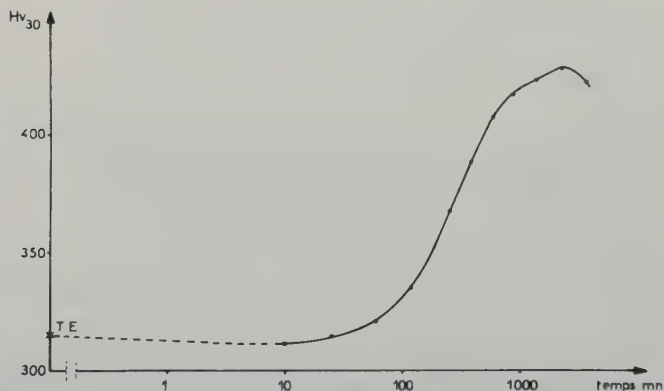


FIGURE 55

Fe-5 at. % Ni - 6 at. % Mo (D)

Vieillissement isotherme à 550°C à partir d'une structure ferritique. Variation de la dureté H_{V30} en fonction de $\log t$.

La comparaison des courbes $H_V = f(t)$, relatives aux différents alliages, met en évidence l'influence prépondérante de la structure initiale, c'est-à-dire finalement de la concentration en nickel, sur l'évolution du vieillissement pendant les premiers stades du revenu isotherme :

- la structure martensitique conduit à un véritable saut de la dureté
- en structure ferritique, un adoucissement très léger se produit qui se manifeste par une diminution de la dureté de $4 H_{V_{30}}$. Il correspond à une restauration de la structure écrouie.

Après une période d'incubation de trente minutes environ, le vieillissement de la ferrite intervient. Il provoque un durcissement important. La dureté augmente régulièrement de 310 à 430 kg/mm² puis diminue légèrement au moment du survieillissement dont l'effet se fait sentir pour des durées de maintien isotherme de l'ordre de 50 heures à 550°C.

V - CONCLUSIONS

L'évolution du vieillissement d'un alliage ternaire Fe-19at. % Ni 3 at. % Mo a été suivie par dilatométrie et par essais de dureté dans le domaine des températures compris entre 420 et 570°C.

Pour une même température de revenu ($\theta \leq 500^\circ\text{C}$), les courbes $x = f(t)$ relatives à la formation de l'austénite et à la précipitation sont pratiquement séparées dans le temps. Cette particularité nous a permis de montrer que l'équation de Johnson et Mehl s'applique à ces deux mécanismes de transformation.

La transformation $\alpha' \rightarrow \gamma' + \alpha$ est analogue en tout point à celle que l'on observe dans le binaire Fe-Ni.

Dans le cas de la précipitation, l'évolution continue de la valeur de l'exposant n de l'équation de Johnson et Mehl avec la température, l'augmentation de l'énergie d'activation apparente avec le taux d'avancement de la transformation et l'observation micrographique nous ont fait admettre la présence d'au moins deux processus :

- un mécanisme de germination-croissance sur les dislocations qui prédomine à basse température et dans les premiers stades du revenu
- un mécanisme de germination-croissance dans la masse, à partir de germes répartis au hasard, qui intervient ultérieurement et ce, d'autant plus intensément que la température est plus élevée.

En outre, la comparaison des courbes $H_V = f(t)$, obtenues à partir de quatre alliages différents, met en évidence l'influence considérable de la structure initiale de la matrice (concentration en nickel) sur les premiers stades du vieillissement.

Ainsi avons-nous montré que :

1 - Le vieillissement de la martensite massive comporte deux stades successifs :

- un durcissement important et instantané de la matrice
- un durcissement progressif correspondant à la précipitation des composés intermétalliques :
 - a) - Dès les faibles teneurs en molybdène, on note la présence constante de petits précipités finement dispersés dans la matrice et dont la composition s'apparente à $[(1-x)\text{Fe}, x\text{Ni}]_2\text{Mo}$.
 - b) - Pour des concentrations plus élevées en molybdène, la phase μ , de type Co_7Mo_6 , apparaît sous la forme de nodules grossiers.

2 - Le vieillissement de la ferrite ne contient que le second processus.

CHAPITRE V

STADES INITIAUX DES TRANSFORMATIONS DE L'ALLIAGE TERNAIRE Fe-Ni-Mo

Nous avons vu précédemment qu'un revenu très bref, effectué sur des alliages ternaires fer-nickel-molybdène à structure martensitique, provoque un durcissement quasi instantané et important de la matrice. Les courbes de variations de la dureté H_V en fonction de la durée de maintien isotherme sont caractérisées par une discontinuité brutale de la dureté initiale, suivie d'un palier plus ou moins long et enfin d'une nouvelle augmentation de H_V , régulière qui correspond à la précipitation des composés intermétalliques.

La microscopie électronique ne permet pas de distinguer d'évolution structurale notable pendant les premières heures du revenu à 480°C de l'alliage A. Il faut procéder à un maintien isotherme de quatre heures environ pour observer des précipités de très petite taille qui ont germé sur les dislocations. Pendant cette période initiale, l'étude de la diffraction des rayons X et des électrons dans les directions de réflexions sélectives n'apporte aucun complément d'information. Il est alors apparu nécessaire d'utiliser des méthodes d'étude plus poussées et mieux adaptées à ce genre d'étude pour voir s'il existe un stade de pré-précipitation. En particulier, nous avons employé :

- la diffusion des rayons X
- la spectrométrie Mössbauer .

1 - Définition des paramètres d'ordre à courte distance

On sait que dans une solution solide de substitution formée d'atomes A et B, les atomes d'espèces différentes peuvent se répartir de diverses manières sur les sites du réseau cristallin. On distingue deux cas extrêmes :

a) Solution solide idéalement ordonnée à grande distance

Les sites sont occupés de façon préférentielle par des atomes de A ou de B suivant une loi de périodicité idéale et on peut toujours trouver trois translations élémentaires qui, appliquées à un motif invariable, permettent de définir les positions de tous les atomes dans le cristal.

b) Solution solide idéalement désordonnée

Tous les sites du réseau sont équivalents et peuvent être occupés indifféremment par un atome de A ou de B et la probabilité d'occupation d'un site par un atome A est égale à la concentration macroscopique C_A .

De nombreuses variantes sont observées à partir de ces deux cas extrêmes. En particulier, on peut prévoir des arrangements atomiques autour de certains sites dans une solution solide initialement désordonnée de façon idéale. C'est le phénomène d'ordre à courte distance. Il peut conduire soit à un environnement préférentiel d'atomes de A autour d'un site occupé par un atome de B soit, au contraire, à un environnement préférentiel d'atomes de B autour d'un site occupé par un atome de B. C'est dans ce dernier cas que l'on peut parler d'amas lorsque le nombre total d'atomes de B qui s'agglomèrent est important. Génin (52) parle de doublets ou de triplets lorsqu'il

s'agit seulement d'un groupe de deux ou trois atomes.

L'état d'ordre à courte distance est défini par l'écart à la répartition aléatoire des atomes plus proches voisins. Dans une solution solide binaire, il est déterminé à l'aide de paramètres $\alpha_{\vec{r}}$ qui rendent compte de la nature des couples d'atomes se trouvant aux extrémités d'un vecteur $\vec{r}$ de translation du réseau. A chaque vecteur $\vec{r}$ correspond un seul paramètre d'ordre $\alpha_{\vec{r}}$:

$$\alpha_{\vec{r}} = 1 - \frac{P_A}{C_B} = 1 - \frac{P_B}{C_A}$$

C_A, C_B : proportions atomiques de A et B

P_A : probabilité de trouver un atome de B à la distance $\vec{r}$ de A.

P_B : probabilité de trouver un atome de A à la distance $\vec{r}$ de B.

- $\alpha = 0$ dans le cas du désordre complet ($P_B = C_A$ et $P_A = C_B$).

2 - Expression théorique de l'intensité diffusée par une poudre de solution solide de substitution

L'intensité totale du fond continu d'un diagramme de Debye-Scherrer est la somme de trois termes :

$$I_{\text{diff.}} = I_D + I_C + I_{TS}$$

I_D : intensité diffusée due au désordre de substitution

I_C : intensité due à l'effet Compton

I_{TS} : intensité due à l'agitation thermique et à une différence de taille éventuelle entre les atomes A et B dans la solution solide.

2.1 - Intensité Compton I_C

Elle est égale à :

$$I_C = C_A I_A + C_B I_B$$

I_A : intensité de diffusion Compton de l'élément A.

2.2 - Intensité diffusée due au désordre de substitution

Dans une solution solide binaire ou pseudo-binaire, le désordre de substitution fait apparaître une intensité supplémentaire I_D sur le fond continu du cliché de Debye-Scherrer.

Suivant la théorie de Debye, l'expression de cette intensité I_D est de la forme (53) :

$$I_D = C_A C_B (f_A - f_B)^2 \left[1 + \sum_{i=1}^{\infty} m_i \alpha_i \frac{\sin kr_i}{kr_i} - \sum_{i=1}^{\infty} m_i \beta_i \left(\frac{\sin kr_i}{kr_i} - \cos kr_i \right) \right]$$

avec $\sum m_i \alpha_i = 0$

Dans cette expression on considère qu'un atome est entouré de :

m_i voisins à la distance r_i dans la couche i .

α_i : coefficients d'ordre à courte distance ou paramètres de Cowley

β_i : paramètres d'effets de taille entre les atomes A et B

f_A : facteur de diffusion de l'atome A

f_B : facteur de diffusion de l'atome B

k : $\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$

θ : angle de Bragg
 λ : longueur d'onde utilisée

Cette équation montre que les variations de l'intensité diffusée I_D en fonction de l'angle d'observation dépendent de l'état d'ordre à courte distance de l'alliage :

- Dans le cas d'une solution solide de substitution complètement désordonnée l'équation se réduit à :

$$I_D = C_A C_B (f_A - f_B)^2$$

et représente l'intensité monotone de Laue.

- Dans le cas d'un alliage partiellement ordonné, l'ordre à courte distance module l'intensité diffusée I_D de façon assez sensible. L'étude du profil de cette intensité permet alors de calculer les valeurs des coefficients d'ordre à courte distance α_i (53) (54). L'amplitude de la modulation est maximale vers les petits angles. Il est donc nécessaire d'effectuer les mesures d'intensité diffusée le plus près possible du faisceau incident. De plus, l'étude de ce domaine angulaire est très révélatrice d'un phénomène de mise en ordre ou de mise en amas :

- une mise en amas est caractérisée par un maximum d'intensité au voisinage du zéro et des positions de certains pics fondamentaux ici (110) par exemple. Nous appellerons modulation positive l'effet qui est ainsi créé sur le profil de la diffusion monotone de Laue.
- une mise en ordre dans laquelle l'atome B s'entoure d'atomes A différents est caractérisée au contraire par un minimum d'intensité au voisinage du zéro. Certains pics de surstructure qui se formeraient avec l'ordre parfait à grande distance correspondraient à des maxima du profil modulé.

3 - Etude expérimentale des profils de l'intensité diffusée par les alliages Fe-Ni-Mo.

3.1 - Alliage Fe-19 at. % Ni - 3 at. % Mo

L'alliage A a été austénitisé pendant 30 minutes à 850°C puis trempé à l'eau à 20°C. Les mesures d'intensité diffusée ont été effectuées point par point tous les 2 ou 3/10 de degré dans l'intervalle 14-50°θ.

Nous avons porté sur *la figure 56* les variations de l'énergie totale reçue par le compteur en fonction de l'angle de réflexion. Les différents diagrammes correspondent à l'alliage trempé à l'eau puis revenu à 480°C respectivement pendant 2 minutes, 1 heure et 5 heures.

La trempe à l'eau permet d'obtenir la martensite seule. Un revenu d'une heure donne une très faible quantité d'austénite de réversion. Il faut attendre cinq heures de maintien isotherme pour apercevoir une raie supplémentaire de faible amplitude vers 24°2 ; elle pourrait correspondre à (10.3) de Fe₂Mo qui est la réflexion la plus intense de cette phase de Laves.

L'observation des profils de l'intensité diffusée fait apparaître une augmentation du fond continu autour de la raie (110) de la martensite, légèrement décalée vers les petits angles et d'autant plus marquée que la durée du revenu est plus longue - Il est à noter que ce phénomène ne s'observe pas autour de la raie (200)_α - Il est malheureusement très difficile de savoir si cette modulation positive provient d'un processus de mise en amas ou simplement d'un élargissement du pied des raies très intenses dans le domaine angulaire 24-26°θ, (110)_α en particulier, (111)_γ et (10.3)_{Fe₂Mo} à un degré moindre.

3.2 - Alliage Fe-18,5 at. % Ni - 4,5 at. % Mo

Nous avons préparé un alliage plus riche en molybdène et étudié le profil de l'intensité diffusée aux petits angles. C'est en effet dans ce

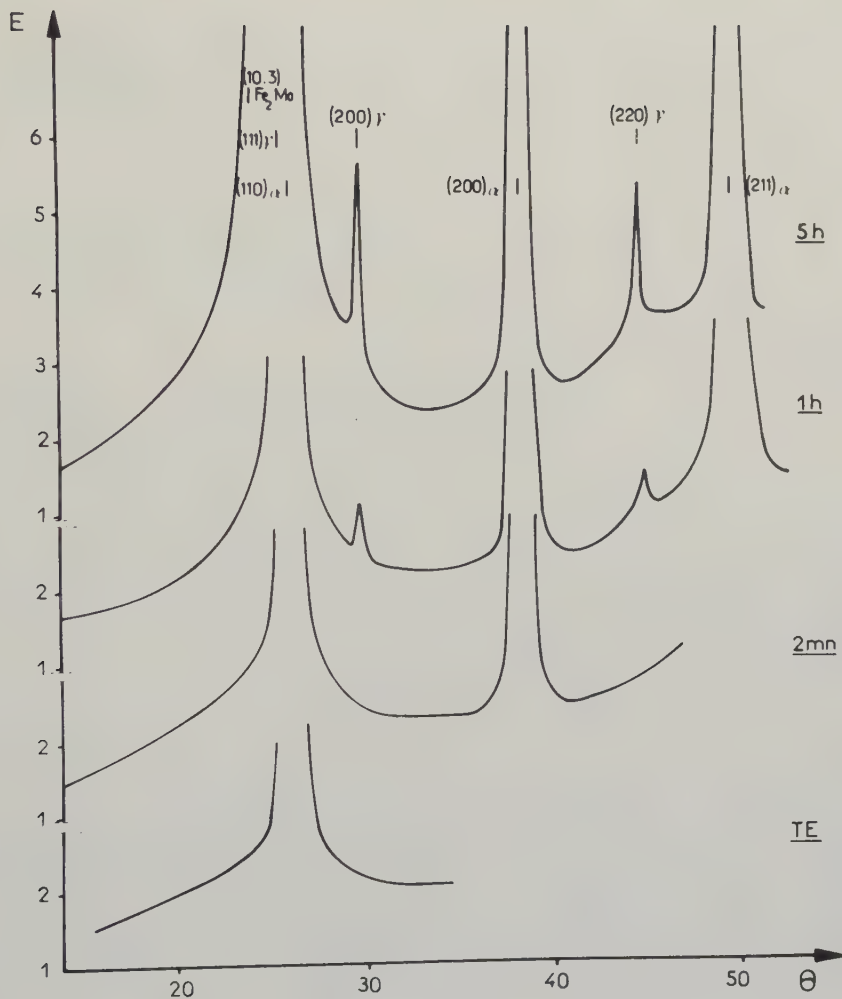


FIGURE 56

Evolution, avec la durée du maintien à 480°C , du profil de l'énergie totale E reçue par le compteur pour l'alliage Fe-19 at. % Ni - 3 at. % Mo.

Une augmentation du fond continu se manifeste au voisinage de la réflexion (110) de la martensite.

domaine que la modulation, lorsqu'elle existe, est la plus intense. Même en utilisant des fentes de très petite ouverture, il ne nous a pas été possible de commencer notre analyse aux angles inférieurs à 5° du fait d'une diffusion parasite autour du faisceau incident de rayons X.

Si E est l'énergie mesurée par le compteur, corrigée du bruit de fond de l'électronique, l'intensité totale diffusée I_{diff} vaut, en tenant compte du facteur de polarisation :

$$I_{\text{diff}} \approx \frac{1 + \cos^2 2\theta_m}{1 + \cos^2 2\theta_m \cdot \cos^2 2\theta} E$$

La figure 57 présente les variations de I_{diff} en fonction de l'angle d'observation θ pour un alliage binaire Fe-5 % Ni trempé et pour un

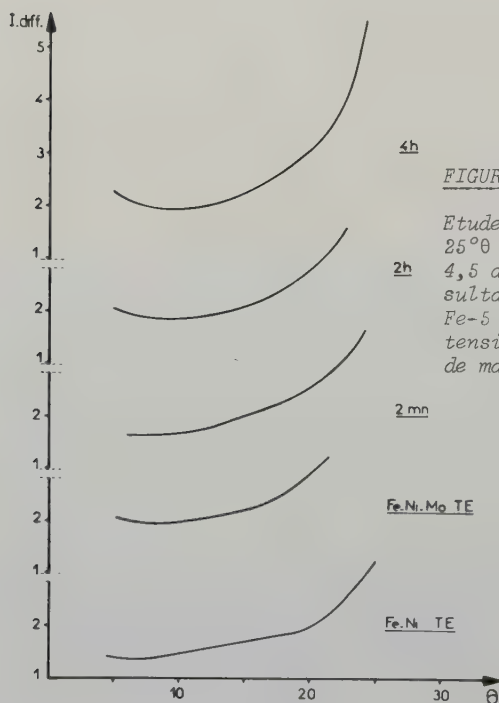


FIGURE 57

Etude de l'intensité diffusée entre 5 et 25° par un alliage Fe-18,5 at. % Ni - 4,5 at. % Mo. Comparaison avec les résultats obtenus sur un alliage binaire Fe-5 % Ni. Evolution du profil de l'intensité diffusée après différentes durées de maintien à 480°C .

alliage ternaire Fe-18,5 at. % Ni - 4,5 at. % Mo trempé puis revenu. Les conditions opératoires sont conservées absolument identiques pour toutes les expériences.

Bien que cette étude ait été effectuée aux angles les plus faibles que l'on peut utiliser avec notre appareil, elle ne permet pas d'obtenir de résultats significatifs. En effet, la limite angulaire inférieure que l'on peut atteindre pratiquement se situe aux environs de $5^{\circ}\theta$. Or, il semble que ce soit déjà trop important dans notre cas. Sur les courbes relatives à l'alliage ternaire, un léger minimum peut être détecté vers $10^{\circ}\theta$. Il serait trop hasardeux de dire qu'il fait suite à un maximum de l'intensité diffusée relatif à une mise en amas.

A nouveau on observe une montée rapide de l'intensité diffusée précédant la raie $(110)_{\alpha}$. Alors que le changement de pente se situe vers $20^{\circ}\theta$ dans le binaire et qu'il succède à un domaine sensiblement linéaire, il apparaît vers $18^{\circ}\theta$ dans l'alliage ternaire trempé et beaucoup plus tôt encore pour les structures de revenu. Mais, comme précédemment, il n'est pas possible d'en tirer de conclusions certaines sur le mécanisme initial de la précipitation.

On peut néanmoins émettre l'hypothèse qu'il y a une tendance à la mise en amas. Il semble en effet que le profil diffusé indique un maximum d'intensité aux petits angles. Cependant, seule une installation de rayons X possédant un équipement adapté à l'étude de l'intensité diffusée dans le domaine angulaire $0 - 5^{\circ}\theta$ permettrait de confirmer cette hypothèse.

4 - Courbe calculée

Ericsson et col. (55) ont procédé à une étude quantitative de l'intensité diffusée par des monocristaux de deux alliages binaires de compositions respectives Fe-6,1 at. % Mo et Fe-3,9 at. % Mo revenus 5 heures à 550°C . Ils observent des maxima d'intensité diffusée autour de certains pics

fondamentaux, tels que (110), et calculent des paramètres d'ordre α_i (tableau V.1). Ils concluent à une formation d'amas.

Tableau V.1

couche i	Paramètres d'ordre à courte distance α_i	
	Fe - 6,1 at. % Mo	Fe-3,9 at. % Mo
1	0,069	0,097
2	0,042	0,043
3	0,024	0,042

Nous avons calculé une courbe d'intensité diffusée en prenant $\beta_i = 0$ et en injectant dans la formule de I_D (I.2.2) les valeurs des trois premiers paramètres d'ordre α_i donnés par ces auteurs. Les principaux paramètres utilisés sont consignés dans le tableau V.2.

Tableau V.2

i	m_i	r_i	α_i
1	8	2,486	0,097
2	6	2,870	0,043
3	12	4,059	0,042

Le profil (A) de l'intensité diffusée calculée par cette méthode est tracé sur la figure 58, ainsi que celui (B) de l'intensité monotone de Laue : $C_A C_B (f_A - f_B)^2$.

L'analyse du profil de $I_D = f(\theta)$ met en évidence un maximum d'amplitude au voisinage de zéro degré. Puis I_D décroît rapidement pour rejoindre

l'intensité de Laue aux environs de $9^\circ\theta$. A partir de cette valeur, la modulation devient très faible avec un minimum vers $13^\circ5$ et un maximum vers $25^\circ30$, valeur voisine de la position angulaire de la raie $(110)_\alpha$.

L'examen de cette courbe n'infirmes pas l'hypothèse de la mise en amas que nous avons émise pour expliquer le profil expérimental de l'intensité diffusée. Il montre, cependant, tout l'intérêt que présenterait une étude aux très petits angles.

Signalons enfin que les concentrations très faibles en molybdène ($\sim 3\%$) conduisent à des valeurs très petites de l'intensité monotone de Laue. Il en résulte que la modulation de l'intensité diffusée ne peut être que très peu marquée et par conséquent très difficile à mettre en évidence de façon certaine surtout à des angles de diffraction supérieurs à $5^\circ\theta$.

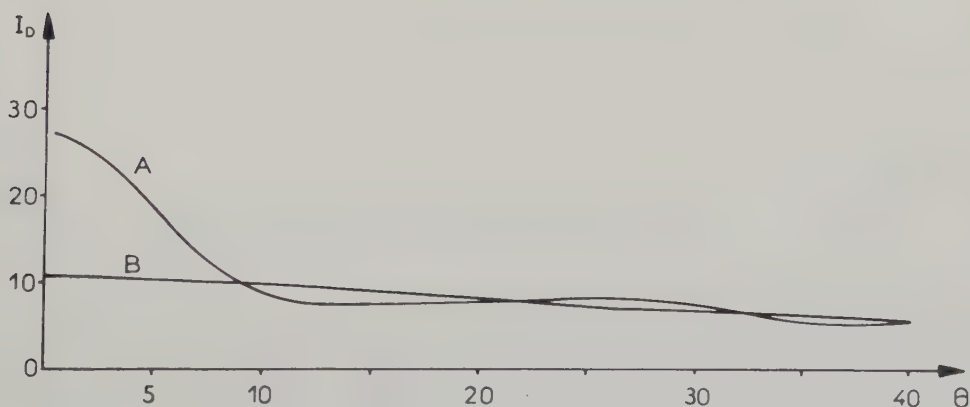


FIGURE 58

Variations, avec l'angle, de l'intensité de désordre I_D .

A - Intensité calculée

B - Intensité monotone de Laue : $C_A C_B (f_A - f_B)^2$

1 - Etude bibliographique sur le système fer-molybdène.

Marcus, Fine et Schwartz (56) ont étudié la précipitation dans des alliages fer-molybdène contenant 2,5 et 6 at. % Mo à 550 et 650°C. Les spectres qu'ils ont obtenus après trempe sont donnés dans *les figures 59 et 60*. On y note la présence de trois ensembles de six raies caractérisés par les paramètres figurant dans le tableau V.3.

Tableau V.3

	H_1	H_2	H_3	$\frac{H_2}{H_1}$	$\frac{H_3}{H_1}$	I.S.1	I.S.2	I.S.3	$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}$
Fe-2,5 % Mo	331 ± 1	294 ± 1		0,888		0	$- 0,03 \pm 0,02$		
Fe-6 % Mo	335 ± 1	296 ± 1	255 ± 2	0,883	0,764	$0,01 \pm 0,005$	$- 0,02 \pm 0,01$	$- 0,05 \pm 0,02$	1,53

où H_1 , H_2 , H_3 sont les valeurs respectives, en KOe, du champ magnétique interne correspondant aux trois sites et

I.S.1, I.S.2, I.S.3 leur déplacement isomérique exprimé en mm/s. Ces derniers ont pour origine le centre du spectre de fer métallique effectué à la température ambiante.

$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}$ est le rapport des valeurs moyennes des largeurs à mi-hauteur des pics relatifs aux sites 2 et 1.

D'autre part, ces auteurs ont obtenu les spectres des composés intermétalliques paramagnétiques Fe_2Mo et Fe_3Mo_2 à température ambiante. Les paramètres obtenus figurent dans le tableau V.4.

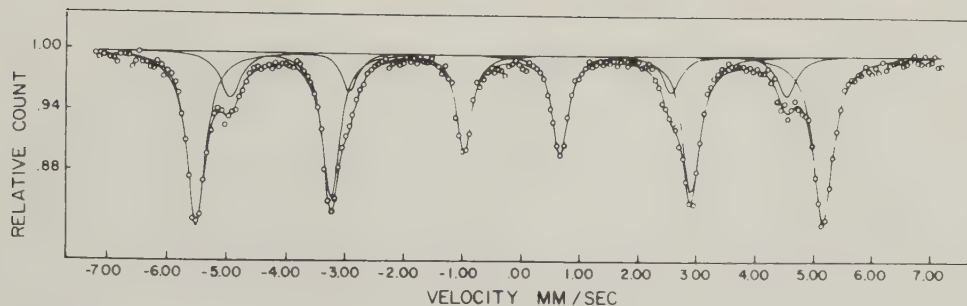


FIGURE 59

Spectre Mössbauer d'un alliage Fe-2,5 at. % Mo trempé après un revenu de 12 heures à 950°C [d'après Marcus et col.] (56) .

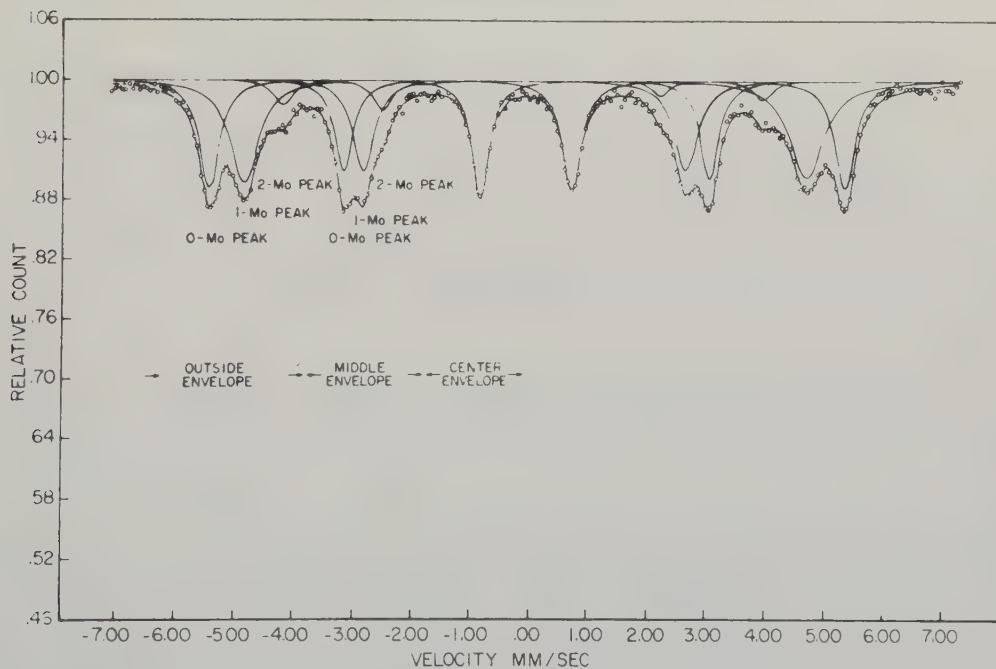


FIGURE 60

Spectre Mössbauer d'un alliage Fe-6 at. % Mo trempé après un revenu de 30 minutes à 1050°C [d'après Marcus et col. (56)].

Tableau V.4

	I.S. mm/s	ΔE_Q mm/s.
Fe_3Mo_2	$- 0,267 \pm 0,008$	$0,270 \pm 0,007$
Fe_2Mo	$- 0,260 \pm 0,005$	$0,225 \pm 0,005$

ΔE_Q = Effet quadrupolaire.

Ils ont enfin mesuré la cinétique de précipitation à 550 et 650°C pour l'alliage à 6 % atomique de Mo et ont trouvé un exposant $n = 1,3$ à la loi :

$$1 - X(t) = \exp \left[-(kt)^n \right]$$

où $X(t)$ représente le degré d'avancement de la réaction qui s'exprime par le rapport :

$$X(t) = \frac{\text{Proportion de fer dans } \text{Fe}_2\text{Mo} \text{ au temps } t}{\text{Proportion de fer dans } \text{Fe}_2\text{Mo} \text{ au temps } t = \infty}$$

k est le terme thermiquement activé, constant à une température donnée.

Il est à noter que le précipité n'apparaît clairement sur les spectres obtenus à 650°C qu'après 5 heures de revenu.

Ils ont interprété les trois sites de la façon suivante :

- le site 1 serait dû aux atomes de fer ne possédant pas d'atome de molybdène dans les deux couches de premiers voisins (14 atomes).
- les sites 2 et 3 seraient dûs aux atomes de fer possédant respectivement un et deux atomes de molybdène premiers ou seconds voisins.

Cette interprétation a été contestée par Ericsson, Mourikis et Cohen (55). A partir des coefficients d'ordre à courte distance mesurés par rayons X sur monocristaux, ils ont simulé la distribution des atomes dans l'alliage et en ont déduit qu'il faut faire intervenir trois couches de premiers voisins au lieu de deux. Ils ont déterminé les populations P_1 , P_2 , P_3 des sites 1, 2 et 3 qui correspondent à 0, 1, 2 atomes de molybdène dans les trois premières couches de voisins d'un atome de fer. La somme $P_1 + P_2 + P_3$ vaut alors 0,8. Les trois populations sont ensuite normées de telle façon que $P'_1 + P'_2 + P'_3$ soit égal à 1 puis comparées aux résultats d'effet Mössbauer obtenus par Marcus et col. On peut cependant se demander si cette interprétation est correcte car elle laisse dans l'ombre 20 % des atomes de fer.

En général, les spectres Mössbauer des alliages fer-nickel ne font pas apparaître de sites nouveaux par rapport à ceux du fer pur. Le nickel entraîne une modification du champ interne et un élargissement symétrique des raies des spectres. Cet élargissement croît lorsque l'on va du centre vers l'extérieur.

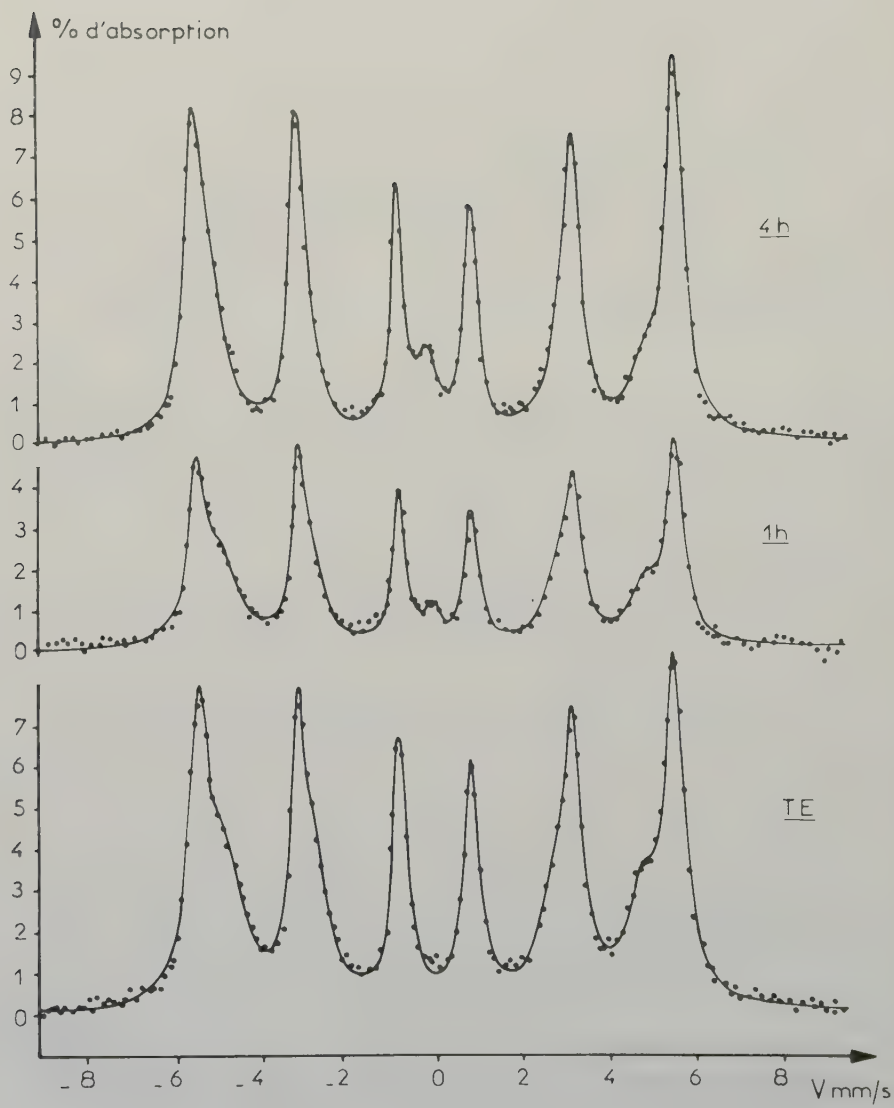
2 - Etude expérimentale de l'alliage ternaire Fe-19 at. % Ni - 3at. % Mo.

La figure 61 présente les spectres obtenus à 20°C après trempe à partir de 850°C, puis après revenu à 480°C pendant des durées respectives de 1, 4, 20 et 115 heures.

Le spectre obtenu après trempe paraît contenir deux sites :

- le site 1 caractérisé par les raies les plus intenses et le site 2 par des épaulements flanquant ces dernières.

Il présente cependant des différences notables avec le spectre de la figure 59 établi par Marcus. Ce dernier a une allure parfaitement symétrique alors que notre spectre présente des dissymétries qui se conservent même après 115 heures de revenu. On note en particulier que :



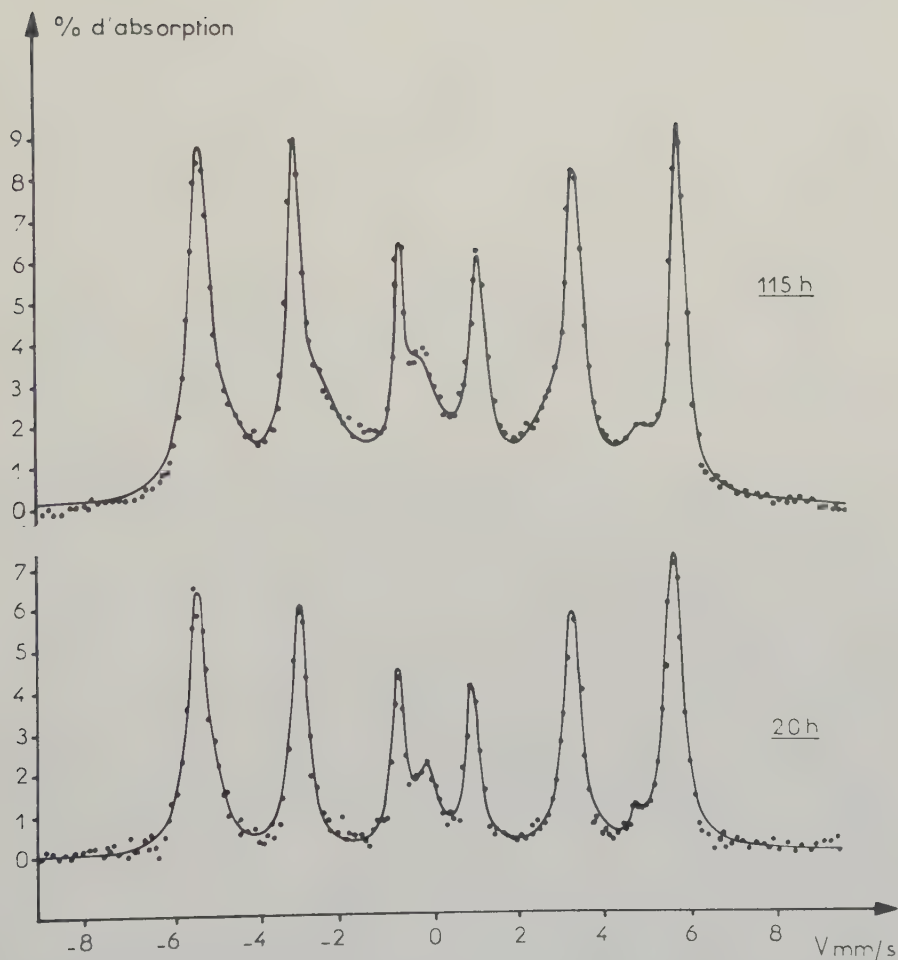


FIGURE 61

Spectres Mössbauer obtenus à température ambiante de l'alliage Fe-19 Ni - 3 Mo après trempe de 850°C et revenu à 480°C pendant des durées de 1 heure, 4 heures, 20 heures et 115 heures (Courrier et Le Caer).

la raie 11 (*) a toujours une amplitude plus faible que la raie 16

- au contraire, l'amplitude de la raie 12 est toujours plus grande que celle de la raie 15
- enfin, l'amplitude de la raie 21 est plus grande que celle de la raie 26.

(*) Remarque

Le premier indice désigne le numéro du site considéré.

Chacune des six raies attribuées à un site est notée de 1 à 6 par le deuxième indice si nous allons des vitesses les plus négatives vers les vitesses les plus positives.

Cette même dissymétrie s'observe dans le cas des alliages quaternaires Fe-Ni-Co-Mo étudiés par Maîtrepierre, Le Caer et Génin (57) . Il semble donc logique de l'attribuer à la présence du nickel. Il est d'ailleurs probable que la distribution des atomes de nickel ne se fait pas au hasard. Dans ce cas, on attendrait un élargissement symétrique des raies. Ces dissymétries rendent difficiles une interprétation directe des différents sites. Le paragraphe précédent a d'ailleurs montré que cette interprétation est difficile même dans le cas où il n'y a pas de nickel. Comme, d'autre part, il n'est pas nécessaire d'expliquer ces sites pour obtenir la proportion de fer engagé dans le précipité paramagnétique, nous traiterons d'abord de la cinétique de précipitation. Nous tenterons ensuite une analyse plus fine des spectres plus détaillés.

De toute façon, il est clair, compte tenu de la teneur en molybdène, que les pics les plus intenses correspondent aux atomes de fer n'ayant pas de Mo proches voisins alors que les épaulements correspondent aux atomes de Fe ayant des atomes de Mo proches voisins. Il restera cependant à préciser ce qu'il faut entendre par proches voisins.

2.1 - Cinétique de précipitation à 480°C

Un pic central correspondant à une phase paramagnétique est visible sur le spectre pour des durées de maintien isotherme voisines de une heure. L'intensité de ce pic augmente au cours du temps alors que celle des raies du site 2 diminue.

Le déplacement isomérique de ce pic prend les valeurs respectives suivantes au bout de 1, 4, 20 et 115 heures de revenu :

- $0,15 \pm 0,02$ - $0,18 \pm 0,02$ - $0,22 \pm 0,03$
- $0,40 \pm 0,04$ mm/s.

En réalité, il est fort probable que cette raie soit un doublet non résolu.

Si nous faisons l'hypothèse que les facteurs de Debye-Waller de la matrice et du précipité sont proches, leur rigidité étant voisine, le rapport de l'intensité du pic central sur l'intensité totale représente la fraction de fer engagé dans le précipité. Le fait que le déplacement isomérique soit plus faible que celui de Fe_2Mo indique probablement la présence de nickel. Ce résultat a d'ailleurs été vérifié à la microsonde par Maîtreperre (58). Les proportions obtenues figurent dans le tableau V.5.

Tableau V.5

Temps (minute)	Proportion de fer dans le précipité en %
4	0,4
60	2,4
240	4,1
1200	6,4
6900	10,8

La valeur du déplacement isomérique et de la proportion de fer après un revenu de 115 heures, nous montre que le pic central est alors constitué d'austénite et de Fe_2Mo (chapitre IV). Ceci nous empêche de déterminer la proportion de fer contenu dans ce composé après sa précipitation complète.

Si nous supposons que le précipité est stoechiométrique et que tout le molybdène est engagé dans ce composé, nous obtenons une limite supérieure de la teneur en fer égale à 7,7 %.

Les mesures de dureté H_V présentent un maximum pour une durée de revenu de l'ordre de 20 heures. De plus, nous avons vu que c'est seulement dans les derniers stades de la précipitation que la cinétique est faiblement perturbée par l'apparition de l'austénite à cette température. Nous pouvons donc prendre comme limite inférieure de la fraction de fer P_{Fe_∞} dans Fe_2Mo au temps $t = \infty$, la valeur 6,4 % obtenue après un revenu de 20 heures. La valeur du déplacement isomérique du précipité après une durée de revenu de 20 heures, est proche de celle de Fe_2Mo pur donnée dans le tableau V.4. Ceci confirme que l'influence de l'austénite est négligeable.

Dans ces conditions, la teneur maximale en fer contenu dans le précipité est comprise entre 6,4 et 7,7 %. Nous pouvons alors calculer la fraction :

$$X(t) = \frac{P_{\text{Fe}}(t)}{P_{\text{Fe}_\infty}}$$

où $P_{\text{Fe}}(t)$ est la proportion de fer engagé dans Fe_2Mo au temps t .

Prenant une valeur de 7,0 % située au milieu de la fourchette précédente, nous obtenons la droite de la figure 62.

L'exposant $\underline{n}$ de l'équation de Johnson et Mehl $X(t) = 1 - \exp -(kt)^n$ vaut alors 0,65. Le fait de choisir une valeur légèrement différente de 7 % ne modifie guère la valeur de cet exposant : $0,62 \leq n \leq 0,68$.

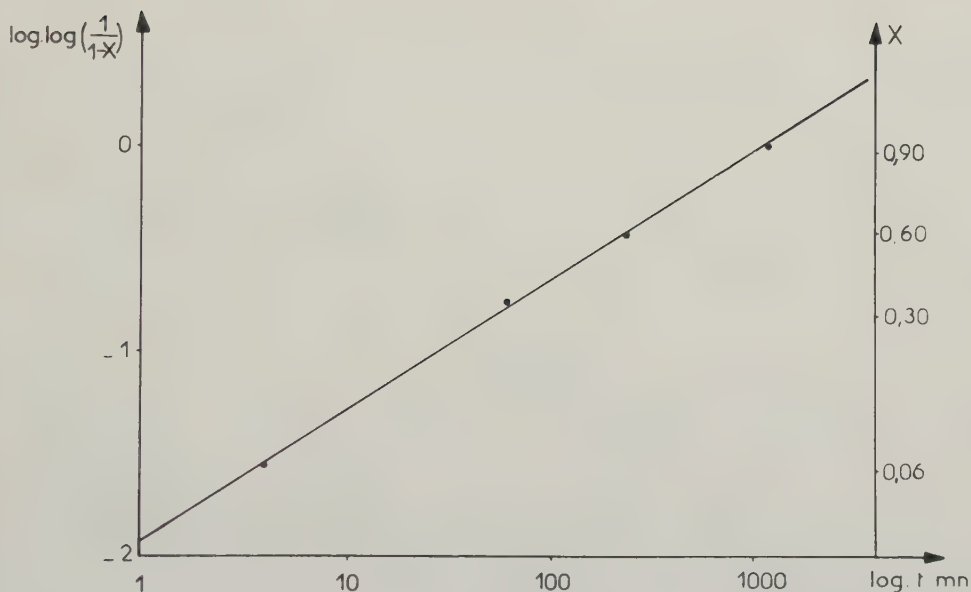


FIGURE 62

Transformées logarithmiques de la courbe $X = f(t)$ obtenue par spectrométrie Mössbauer et relative à la cinétique de précipitation à 480°C de l'alliage A.

Les mesures de dureté nous avaient permis de déterminer un ordre $\underline{n}$ expérimental voisin de 1,1 pour définir la cinétique de précipitation à 480°C (chapitre IV). La microscopie électronique avait révélé la présence de nombreux précipités sur les dislocations au cours des premières heures du revenu et laissait présager un ordre $n = 2/3$. On admettait alors l'intervention de deux mécanismes : germination-croissance sur les dislocations dans les premiers stades de la réaction, puis germination-croissance dans la masse. La présente étude confirme la valeur de $\underline{n}$ attendue $n = 2/3$ qui correspond à un mécanisme de précipitation sur les dislocations.

2.2 - Essai d'interprétation

Nous avons effectué les spectres des échantillons précédents puis ceux d'échantillons trempés dans l'eau à 20°C et revenus à 400°C pendant

30 secondes, 45 secondes, 1 minute 30 et 3 minutes ainsi qu'à 480°C pendant 30 secondes et 2 minutes. Ces spectres sont définis par 400 points expérimentaux ce qui permet d'effectuer une étude plus fine des sites magnétiques.

Les valeurs des paramètres Mössbauer obtenus pour le précipité et celle de l'exposant n de l'équation de Johnson et Mehl sont analogues à celles du paragraphe précédent.

2.2.1 Les sites magnétiques

2.2.1.1. Aspect général des spectres

Le tableau V.6 donne les valeurs respectives des champs internes, de leurs variations relatives, des déplacements isomériques, des rapports des largeurs des différents sites ainsi que les populations relatives des sites 1 et 2.

La dissymétrie apparente des enveloppes des courbes d'ajustement des spectres (*figure 63*) persiste même après 115 heures de revenu alors que la plus grande fraction du molybdène est précipitée ; elle nous a amené à placer trois sites notés 1, 2 et 3.

Nous pouvons penser que les deux sites extrêmes proviennent du fer et du nickel alors que le site 3, le moins abondant, est lié à l'influence du molybdène. En fait, nous faisons correspondre à un site une distribution de raies extrêmement voisines qui ne peuvent être déconvoluées sans hypothèse sur les diverses populations. Ceci explique, en particulier, la valeur élevée du rapport Γ_3/Γ_1 . Marcus et col. (56) avaient également trouvé un rapport $\Gamma_{1Mo}/\Gamma_{CMo} = 1,53$ dans l'alliage binaire fer-molybdène. La présence de nickel contribue à augmenter ce rapport. Nous pouvons d'ores et déjà penser que les atomes de nickel ne se trouvent pas répartis au hasard dans la matrice. En effet, les études menées sur les systèmes Fe-Ni pour des teneurs comprises entre 0 et 24 % de nickel (59) et sur l'alliage Fe-Ni à 50 % atomique (60) donnent

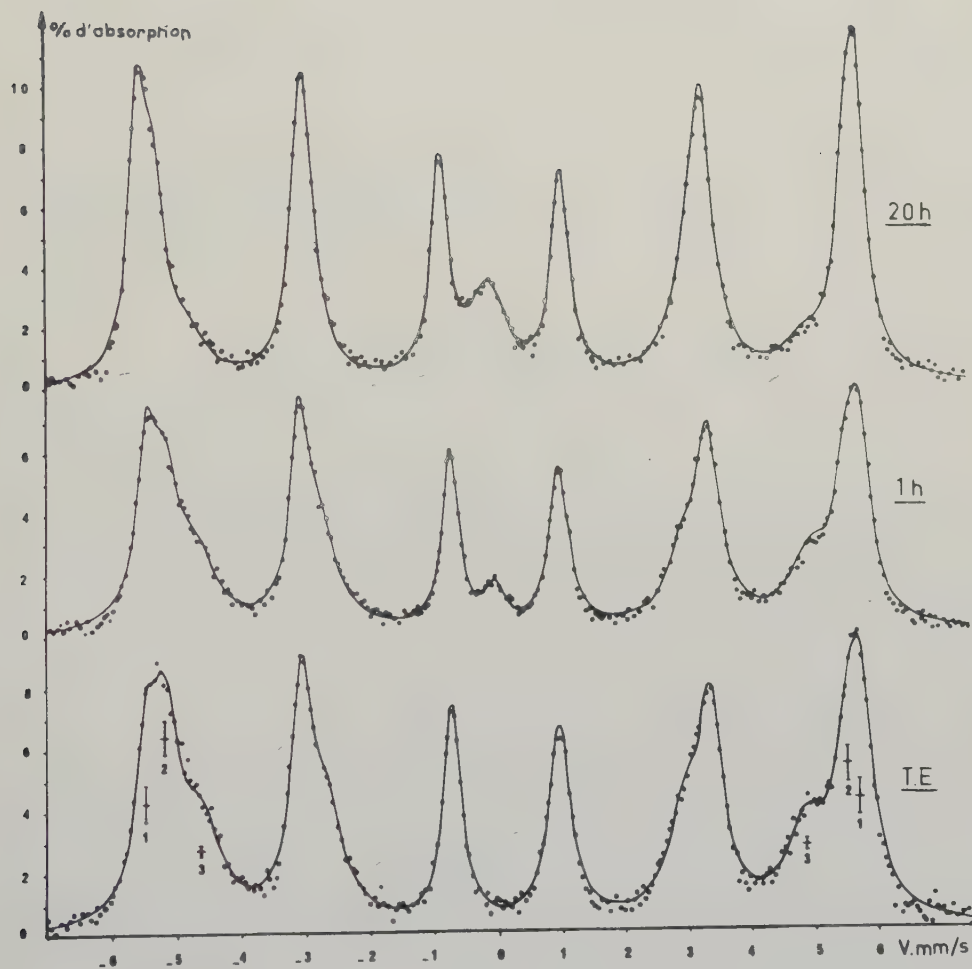


FIGURE 63

Spectres Mössbauer de l'alliage Fe-19 at. % Ni - 3 at. % Mo (Courrier et Le Caer).

- Trempé à l'eau
- Trempé à l'eau puis revenu : 1 heure à 480°C
20 heures à 480°C

des spectres dont les raies sont pratiquement symétriques même si elles sont de plus en plus larges lorsque l'on s'écarte du centre du spectre.

Tableau V.6

	Durée de revenu inférieure à 1 heure	Durée de revenu supérieure à 4 heures
H_1 kOe	342 ± 2	346 ± 2
H_2 kOe	328 ± 2	333 ± 2
H_3 kOe	291 ± 2	297 ± 2
$\frac{H_1 - H_2}{H_1}$	$0,042 \pm 0,007$	$0,037 \pm 0,001$
$\frac{H_2 - H_3}{H_2}$	$0,113 \pm 0,005$	$0,108 \pm 0,005$
$\frac{H_1 - H_3}{H_1}$	$0,148 \pm 0,005$	$0,140 \pm 0,006$
I.S.1 mm/s.	$0,02 \pm 0,01$	$0 \pm 0,01$
I.S.2 mm/s.	$0,06 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
I.S.3 mm/s.	$0,0 \pm 0,01$	$-0,04 \pm 0,01$
I.S.2 - I.S.1	$0,04 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$
$\frac{P_1}{P_1 + P_2}$	$\sim 0,40$	$\sim 0,50$
$\frac{P_2}{P_1 + P_2}$	$\sim 0,60$	$\sim 0,50$
$\frac{\Gamma_3}{\Gamma_1}$	$1,93 \pm 0,04$	$2,2 \pm 0,2$
$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}$	$1,4 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$

Nous constatons une faible augmentation des champs internes pour des durées de revenu supérieures à 4 heures. Elle est accompagnée d'une diminution des déplacements isomériques. Cependant, les variations relatives des champs internes d'une part, des déplacements isomériques de l'autre, restent pratiquement identiques. Enfin, les populations respectives des sites 1 et 2 changent également pour des revenus très longs. Ces variations sont en partie expliquées par la modification de la teneur en nickel due à l'apparition progressive de l'austénite.

L'interprétation de ces trois sites pose les problèmes suivants :

- sites 1 et 2

Il s'agit d'identifier celui de ces deux sites qui correspond à l'environnement le plus riche en nickel. Il faut également connaître la couche à partir de laquelle un atome de nickel ne fait plus sentir ses effets sur un atome de fer.

- site 3

De toute évidence ce site est lié à l'influence du molybdène. Il faut cependant savoir si un atome de Mo placé en troisième voisin d'un atome de Fe a une influence du même ordre de grandeur que celle d'un atome de Mo placé en premier ou second voisin de l'atome considéré. Ericsson et col. (55) affirment que cette influence est encore très importante. Ils ont déterminé les douze premiers coefficients d'ordre à courte distance. Nous pensons qu'il n'est possible d'attribuer un sens physique qu'aux valeurs obtenues pour les quatre ou cinq premiers coefficients. D'autre part, ces auteurs n'indiquent pas quelle est l'influence d'une erreur effectuée sur les coefficients d'ordre à courte distance lorsque l'on détermine les diverses populations. Cette observation est d'autant plus importante qu'on considère des populations plus éloignées. Enfin, comme nous l'avons signalé, leur interprétation ne rend compte que de 80 % des atomes de fer.

L'hypothèse d'interaction entre les atomes de Mo seconds ou troisièmes voisins avec l'atome de Fe doit également être envisagée.

2.2.1.2 Discussion sur le site 3

Nous présentons dans le tableau V.7 les proportions relatives qu'auraient les intensités des raies suivant le rang de la couche à laquelle on s'arrête en négligeant l'influence des couches suivantes dans l'hypothèse où la distribution des atomes Mo est aléatoire. Ainsi, P_o est la probabilité pour qu'un atome de Fe n'interagisse avec aucun atome de Mo. P_{11} , P_{12} et P_{13} sont les probabilités pour qu'un atome de fer interagisse avec un atome de Mo situé soit dans la première, soit dans la deuxième, soit encore dans la troisième couche. Dans ce calcul nous ne faisons aucune différence entre les atomes de Ni et de Fe.

Tableau V.7

	Nombre <u>n</u> de couches d'atomes de fer sur lesquelles le molybdène a une influence		
	n = 1	n = 2	n = 3
P_o	0,784	0,653	0,453
P_{11}	0,194	0,162	0,112
P_{12}	0	0,122	0,085
P_{13}	0	0	0,168
$P = P_o + P_{11} + P_{12} + P_{13}$	0,978	0,937	0,818
$\frac{P_o}{P}$	0,802	0,697	0,554
$\frac{P_{11} + P_{12} + P_{13}}{P}$	0,198	0,303	0,446

Comme l'hypothèse de la mise en amas des atomes de molybdène semble raisonnable (voir paragraphe I.3), en fixant le nombre de couches d'interaction, on s'aperçoit que la probabilité pour qu'un atome de Fe ait un voisin Mo dans une de ces couches est inférieure aux valeurs présentées dans le tableau V.7.

Le tableau V.8 montre que nous pouvons rejeter l'hypothèse selon laquelle la première couche intervient seule.

Tableau V.8

	Refroidi dans le four	Trempé à l'eau
$P_1 + P_2$	0,68	0,67
P_3	0,32	0,33

Ce résultat est en bon accord avec le fait qu'il est possible de considérer que dans un réseau cubique centré, un atome a 14 premiers voisins. Ce nombre de voisins est, d'après Frank et Kasper (61), le nombre de faces présentées par la cellule de Wigner-Seitz que l'on obtient à partir du plus petit volume limité par les plans médiateurs des segments joignant l'atome considéré à tous les atomes du réseau.

Rien ne prouve que cette approximation soit suffisante. Nous pensons poursuivre cette étude en simulant l'alliage à l'aide d'un ordinateur.

La variation du champ hyperfin dû à un atome de Mo est légèrement supérieure à celle qui a été observée par Marcus et col. dans les alliages binaires Fe-Mo. Les différences de déplacements isomériques I.S.1 - I.S.2 - I.S.3 sont du même ordre de grandeur que celles que donnent ces auteurs dans le cas du binaire.

2.2.1.3 Discussion sur les sites 1 et 2

a) Rôle du nickel

Le durcissement instantané n'est observé que dans les alliages ternaires à structure martensitique c'est-à-dire dans ceux dont la teneur en nickel est élevée. Cette observation tend à prouver que cet élément joue un rôle important dans le mécanisme initial et, en particulier, qu'il intervient dans la formation des amas de molybdène.

S. Spooner, H.J. Rack et D. Kalish (62) ont étudié par diffraction des neutrons les arrangements atomiques dans un acier maraging à 18 % Ni, 12 % Co, 5 % Mo et 1,5 % Ti après un vieillissement qui l'amène à son maximum de dureté. Cette technique met en évidence une modulation de l'intensité diffusée due à un degré élevé d'ordre à courte distance dans certaines zones bien localisées de la matrice. La majeure partie du molybdène et du titane se trouve dans les précipités ce qui permet à ces auteurs de conclure à la formation préférentielle de couples d'atomes Fe-Co. Une corrélation plus faible peut être trouvée entre le fer et le nickel. Ainsi, les régions riches en cobalt qui présentent de l'ordre à courte distance sont probablement riches en fer. Les autres régions seraient au contraire riches en nickel.

Cette attraction entre les atomes de fer et de nickel qu'il faut admettre dans l'alliage quaternaire, nous fait penser à la possibilité de formation dans la matrice de l'alliage ternaire de plans denses riches en fer et en nickel ce qui suppose que, par compensation, des plans voisins soient pauvres en nickel et riches en molybdène. Ainsi, s'expliquerait la mise en amas. La mise en ordre à courte distance des atomes de nickel provoquerait ainsi une mise en amas des atomes de molybdène ce qui conduirait à la formation de sites de germination du précipité Fe_2Mo . Il est permis de penser que l'ordre à courte distance des atomes de nickel existe déjà dans la structure austénitique et qu'il est conservé par trempe.

Lorsque la teneur en nickel est trop faible, ses atomes sont beaucoup trop dispersés dans la matrice pour avoir quelque chance de provoquer de l'ordre à courte distance.

b) Résultats obtenus par effet Mössbauer

Si nous considérons le rapport des largeurs des raies Γ_2/Γ_1 (voir tableau V.6), nous sommes amené à penser que le site 1 correspond aux atomes de fer ayant le moins d'atomes de nickel dans leur voisinage. Ce voisinage comprend au moins deux couches comme l'indiquent les résultats des études de Mendis et Anderson (63) par résonance magnétique nucléaire dans des alliages dilués de nickel dans du fer et de Heilmann et Zinn (64) dans des alliages plus concentrés. Le tableau montre également que la population du site 1 est initialement plus faible que celle du site 2. Ces faits sont en accord avec les conclusions de la discussion précédente. D'autre part, l'ordre de grandeur de la variation $H_1 - H_2$ ainsi que l'augmentation de la population du site 1 au cours du revenu est tout à fait en accord avec cette interprétation. Enfin, la dissymétrie des spectres appuie le fait que le nickel n'est pas distribué au hasard.

Ici encore il sera nécessaire de simuler la distribution des atomes de nickel conformément aux hypothèses formulées au paragraphe précédent.

2.2.2 Contribution de l'effet Mössbauer à l'étude des premiers stades du revenu.

Nous avons étudié la modification des spectres sur des échantillons revenus à 400° et 480°C pendant des temps inférieurs à 3 minutes. Les résultats obtenus sur les sites magnétiques sont analogues à ceux dont nous venons de discuter.

- Revenu à 400°C

On ne voit aucune modification du spectre pour des durées de revenu inférieures ou égales à 1 minute 30. Par contre, il apparaît au centre

du spectre, un précipité paramagnétique au bout de 3 minutes de revenu. Il est analogue à celui dont nous parlerons au paragraphe suivant.

- Revenu à 480°C

Il apparaît au centre du spectre (*figure 64*) un pic correspondant à un composé paramagnétique dans lequel le déplacement isomérique est de $- 0,06 \pm 0,03$ mm/s. Sa valeur est très inférieure à celle que l'on obtient pour le précipité final de type Fe_2Mo . Le fait que ce composé soit paramagnétique montre qu'il correspond à des zones de faible dimension enrichies en molybdène auxquelles nous pouvons donner le nom de pré-précipités. Ce pré-précipité persiste et se développe au cours du vieillissement pour devenir finalement le précipité de Fe_2Mo .

L'effet Mössbauer apporte deux conclusions importantes :

- 1 - L'apparition de ce pré-précipité se fait à 400°C au bout de 3 minutes alors que l'augmentation de dureté s'est déjà produite au cours de la mise en température.
- 2 - L'apparition quasi-instantanée de ce pré-précipité à 480°C implique une diffusion très rapide des atomes de molybdène dans certaines régions pour former un amas paramagnétique visible.

La lenteur relative de la diffusion à 400°C explique l'absence de ce pré-précipité dans les spectres correspondant à une durée de revenu inférieure à 3 minutes.

2.3 - Conclusions

L'effet Mössbauer a permis tout d'abord d'obtenir et de confirmer la cinétique de précipitation du composé de type Fe_2Mo telle que nous l'avions observée par mesure de dureté. Il a montré également qu'un pré-précipité se forme

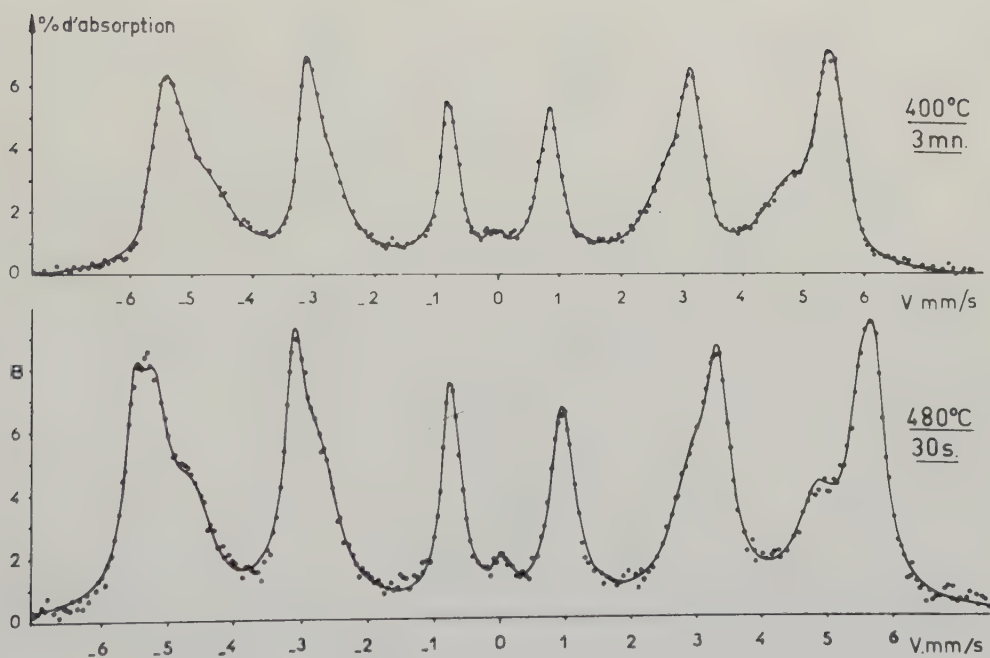


FIGURE 64

Spectres Mössbauer de l'alliage Fe-19 at. % Ni - 3 at. % Mo (Courrier et Le Caer)

- Trempe à l'eau puis revenu : 30 secondes à 480°C

- 3 minutes à 400°C

à 400 et 480°C pour des durées de revenu extrêmement courtes et qu'il évolue ensuite de façon continue vers le précipité final. Ce précipité apparaît beaucoup plus rapidement que dans le système Fe-Mo. L'effet Mössbauer a également montré que l'augmentation initiale de dureté n'est pas liée à l'apparition de ce pré-précipité. Il a amené à conclure d'autre part que les atomes de nickel ne se distribuent pas au hasard dans la matrice. Nous avons pu reconnaître la nature des différents sites magnétiques.

Il reste cependant à préciser le domaine d'interaction des atomes de molybdène (2 ou 3 couches) et à essayer d'obtenir une information quantitative sur la distribution des atomes de nickel et de molybdène.

III - DISCUSSION

1 - Structure de la phase Fe₂Mo.

La phase λ ou Fe₂Mo est une phase de Laves qui possède une maille hexagonale dont les paramètres sont les suivants :

$$a = 4,745 \text{ \AA}$$

$$c = 7,734 \text{ \AA}$$

$$\frac{c}{a} = 1,630$$

La structure est du type MgZn₂ (S.B. C₁₄) de groupe spatial P 6₃/m m c. La maille élémentaire contient 12 atomes. En prenant l'origine au centre d'inversion ($\bar{3}$ m 1), les coordonnées sont les suivantes :

$$\text{Mo} \quad (4) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z ; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z} ; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z ; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z$$

$$\text{FeI} \quad (2) \quad 0, 0, 0 ; \quad 0, 0, \frac{1}{2}$$

$$\text{FeII} \quad (6) \quad x, 2x, \frac{1}{4} ; \quad 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4} ; \quad x, \bar{x}, \frac{1}{4} ; \\ \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4} ; \quad 2x, x, \frac{3}{4} ; \quad \bar{x}, x, \frac{3}{4}$$

$$\text{avec } z \neq 1/16$$

$$x \neq -1/6$$

La maille hexagonale de Fe_2Mo est représentée sur la figure 65. Elle est constituée par un empilement de couches alternées d'atomes de fer et de molybdène disposées parallèlement au plan de base (0001). De plus, on ne rencontre qu'une seule espèce d'atomes suivant une rangée [0001].

Les différentes coupes (0001) relatives aux structures de phases de Laves AB_2 comportent deux sortes de réseaux atomiques plans :

- un arrangement triangulaire simple d'atomes comme dans un empilement compact à deux dimensions
- un réseau Kagomé d'hexagones et de triangles ; ces derniers forment deux sous-ensembles notés A et B sur la figure 66 suivant leurs orientations énantiomorphes Δ ou ∇ .

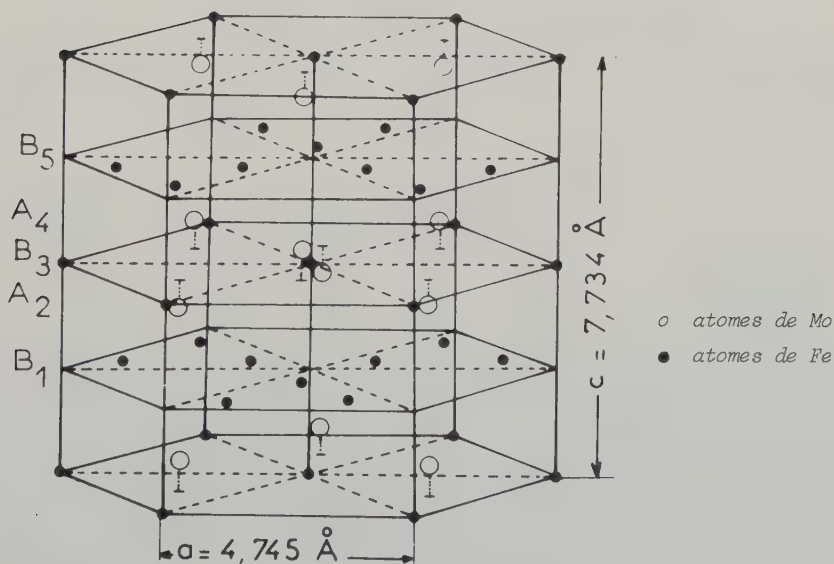


FIGURE 65

Maille hexagonale de la phase de Laves Fe_2Mo

La disposition des atomes dans les différents plans successifs parallèles à (0001) est la suivante (65) :

- plan de cote $z = \frac{1}{4}$ (couche B_1) :

Les atomes de fer (ou B), distants de $\frac{a}{2}$, sont localisés aux sommets d'un réseau Kagomé qui est décrit dans *la figure 66*. Le centre des hexagones est inoccupé.

- cote $z = \frac{1}{16}$ et cote $z = \frac{7}{16}$ (couche A_2) :

De part et d'autre de cette couche d'atomes de fer sont disposés deux réseaux triangulaires formés d'atomes de molybdène (A) uniquement, distants de $\underline{a}$ et situés à l'aplomb des centres inhabités des hexagones.

- cote $z = \frac{1}{2}$ (couche B_3) :

Un réseau triangulaire d'atomes de fer centrante les triangles B de la couche B_1 .

- cote $z = \frac{9}{16}$ (couche A_4) :

Un réseau triangulaire d'atomes de molybdène qui centrent les triangles A.

- cote $z = \frac{3}{4}$ (couche B_5) :

Un réseau Kagomé d'atomes de fer ; les centres des hexagones sont disposés au-dessus des atomes de molybdène de la couche A_4 et les triangles A (orientation Δ) au-dessus des triangles B (orientation ∇) du premier réseau Kagomé.

L'ensemble de ces plans $B_1 A_2 B_3 A_4 B_5$ forme ainsi un "sandwich" centrosymétrique par rapport à la couche d'atomes B_3 .

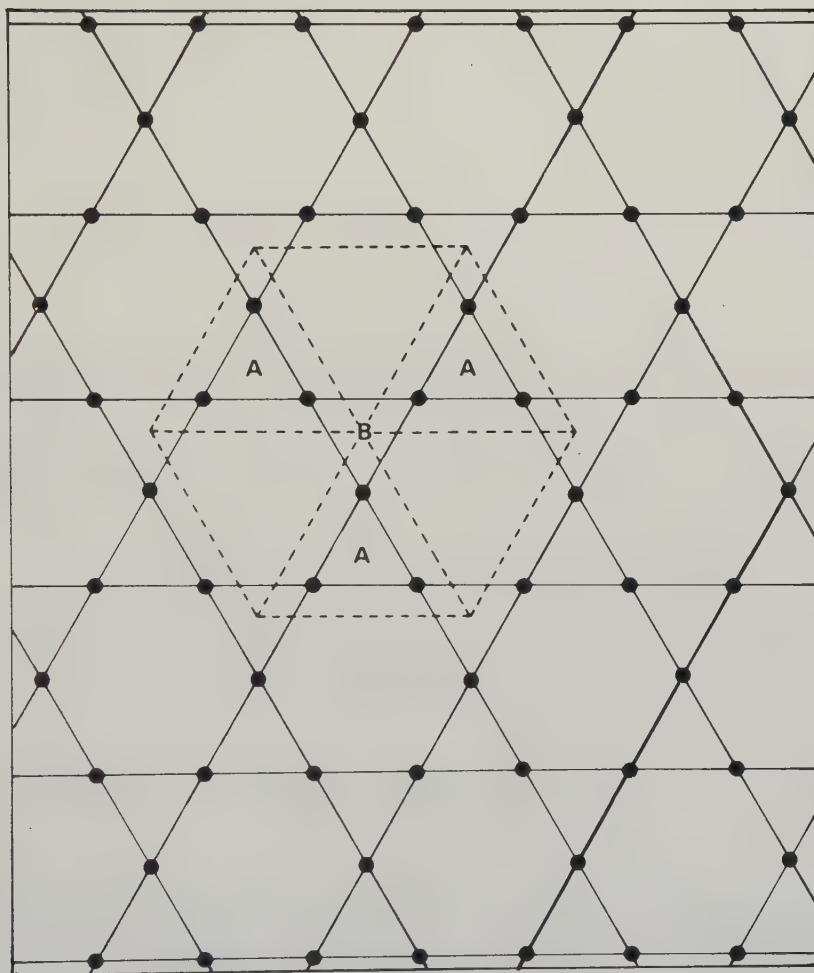


FIGURE 66

Structure de Fe_2Mo . Couche B_1 parallèle au plan de base (0001).

Les atomes de fer sont localisés aux noeuds d'un réseau kagomé formé d'hexagones et de triangles.

Par la suite, l'empilement peut être poursuivi sur le second réseau Kagomé. Ci-dessus les atomes B_3 centrent les triangles ∇ dans le réseau Kagomé de B_1 ; ils peuvent également centrer les triangles $\triangle$. On désigne par ∇ et $\triangle$ respectivement les deux types d'empilement énantiomorphes. L'arrangement régulier $\nabla\triangle$ de "sandwichs" alternés conduit à la structure hexagonale type $MgZn_2$ dans laquelle la maille unitaire contient deux "sandwichs".

Remarques La phase de Laves cubique $MgCu_2$ est constituée par un empilement continu $\triangle\triangle\triangle\dots$ ou $\nabla\nabla\nabla\dots$

La phase hexagonale type $MgNi_2$ correspond à la séquence $\nabla\nabla\triangle\triangle$.

Dans ces structures, les atomes de fer forment des arrangements tétraédriques. Les gros atomes de molybdène (A) sont insérés à l'intérieur de grandes cavités (tétraèdre tronqué). Ils sont entourés par 12 atomes de fer (B) et par 4 atomes de molybdène (A) situés en face des centres des faces hexagonales.

La taille des atomes n'est pas le seul facteur qui détermine la formation de ces structures. La concentration électronique y joue également un rôle important. Par exemple, la structure $MgZn_2$ est stable au-dessus d'une concentration électronique de 1,9 électron par atome environ.

2 - Mécanisme proposé pour la précipitation de Fe_2Mo dans la martensite α' .

Comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent, les petits précipités de type Fe_2Mo obtenus dans les alliages ternaires Fe-Ni-Mo diffractent très mal ce qui empêche de déterminer expérimentalement les relations d'orientation entre la matrice et les précipités.

Nous sommes alors parti des résultats obtenus lors de la formation du composé Fe_2Ti dans les alliages binaires Fe-5 % Ti (66). L'étude des relations

d'orientation du réseau hexagonal de la phase de Laves θ ou Fe_2Ti par rapport au réseau cubique centré de la matrice ferritique aboutit à caractériser deux familles d'orientation : I et II. En tenant compte de la précision des mesures, chacune des deux orientations peut être définie par deux relations très voisines A et B.

Relation I _A	Relation II _A
$(0001)_\theta // (110)_\alpha$ $[11\bar{2}0]_\theta // [1\bar{1}3]_\alpha$	$(0001)_\theta // (\bar{1}12)_\alpha$ $[11\bar{2}0]_\theta // [\bar{3}11]_\alpha$
Relation I _B	Relation II _B
$(0001)_\theta // (110)_\alpha$ $[2\bar{1}\bar{1}0]_\theta // [\bar{1}12]_\alpha$	$(0001)_\theta // (\bar{1}12)_\alpha$ $[2\bar{1}\bar{1}0]_\theta // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$

Au cours d'une étude par microscopie électronique de la précipitation à 700°C dans l'alliage binaire Fe-6 at. % Mo, J.P. Michel (67) a montré la coexistence de la phase α et de $\text{Fe}_2\text{Mo}(\lambda)$ et il a obtenu les relations suivantes :

$$(0001)_\lambda // (110)_\alpha$$

$$[1\bar{2}10]_\lambda // [1\bar{1}0]_\alpha$$

La diffraction des électrons donne des clichés de lignes. On admet alors que les précipités sont formés par la juxtaposition d'un grand nombre d'aiguilles ou plus exactement qu'ils sont mal cristallisés dans deux directions et contiennent une faute tous les trois ou quatre plans atomiques.

2.1 - Comparaison des plans de densité maximale des deux phases

La structure cubique centrée peut être décrite comme un empilement ABAB de plans (110).

La structure de Fe_2Mo est caractérisée par une alternance de couches successives de fer et de molybdène parallèles au plan de base (0001).

Lorsqu'on essaie de prévoir un mécanisme de transformation susceptible de faire passer de la maille C.C. de la martensite α' sursaturée à la maille hexagonale complexe de Fe_2Mo , la première hypothèse à formuler est le parallélisme des plans de densité maximale dans les deux structures :

$$(0001)_\lambda // (110)_\alpha,$$

L'écartement des plans de fer dans la maille hexagonale de Fe_2Mo est de 1,934 Å alors que la distance interréticulaire entre les plans (110) de la phase α' est d'environ 2,03 Å. Le passage de la martensite α' à Fe_2Mo nécessiterait donc une contraction de 5 % environ suivant la direction $[110]_\alpha$, ce qui est tout à fait plausible.

2.1.1. Population atomique du premier plan $(110)_\alpha$

La figure 67 représente la position des atomes dans un plan $(110)_\alpha$ de la matrice. Sur cette coupe nous avons superposé un plan $(0001)_\lambda$ de Fe_2Mo (cote 0) en supposant les relations d'orientation :

$$[\bar{1}2\bar{1}0]_\lambda // [110]_\alpha,$$

$$[\bar{1}010]_\lambda // [001]_\alpha,$$

Les directions $[\bar{2}110]_\lambda$ et $[113]_\alpha$ sont très proches les unes des autres ($4^\circ 76'$). De plus les distances interatomiques de la matrice dans les directions $\langle 113 \rangle$ et du précipité dans les directions $\langle \bar{2}110 \rangle$ sont très voisines :

$$\begin{cases} L_{113} = a_\alpha \cdot \frac{\sqrt{11}}{2} = 4,76 \text{ Å} \\ L_{\bar{2}110} = a_\lambda = 4,745 \text{ Å} \end{cases}$$

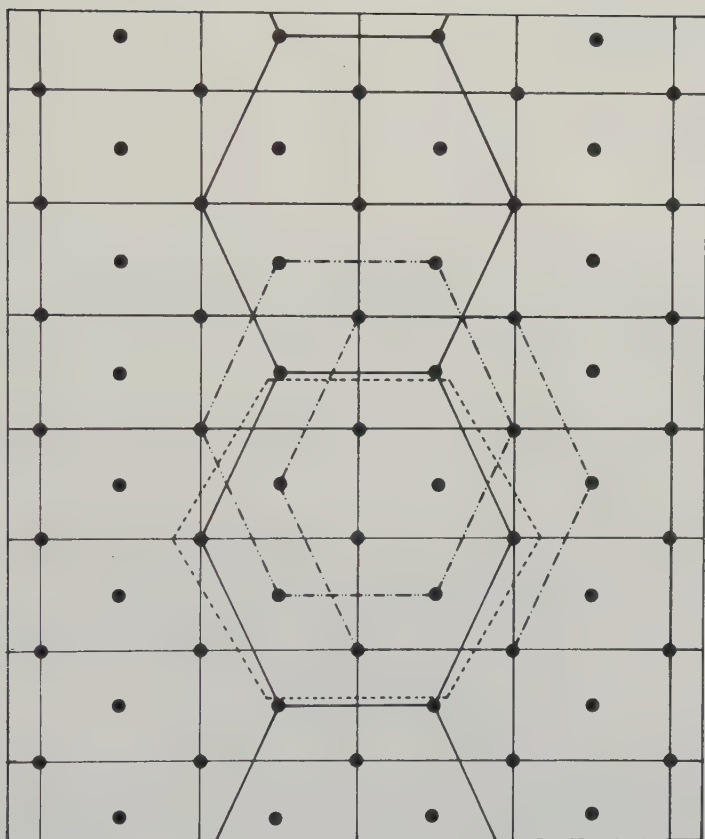


FIGURE 67

Superposition d'un plan (0001) de Fe_2Mo (----) et d'un plan (110) de la martensite α' (●)

$$(0001)_{\lambda} // (110)_{\alpha'}$$

$$[\bar{1}2\bar{1}0]_{\lambda} // [110]_{\alpha'}$$

$$[\bar{1}010]_{\lambda} // [001]_{\alpha'}$$

Représentation, dans un plan (110) $_{\alpha'}$ de la martensite, des amorces de trois réseaux hexagonaux (— · — · — · —)

L'écart entre les distances interatomiques $[110]_{\alpha}$, et $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\lambda}$ est plus important :

$$L_{110} = a_{\alpha} \cdot \sqrt{2} = 4,06 \text{ \AA}$$

$$L_{\bar{1}2\bar{1}0} = a_{\lambda} = 4,745 \text{ \AA}$$

L'examen comparé de la répartition des atomes de fer dans le plan $(0001)_{\lambda}$ de cote $\underline{0}$ de Fe_2Mo et de la configuration atomique dans les plans denses $(110)_{\alpha}$, de la matrice associé à celui des distances interréticulaires dans les deux plans met en évidence plusieurs propriétés :

- possibilité de passer d'un plan $(110)_{\alpha}$, à un plan $(0001)_{\lambda}$ à condition de ne placer des atomes de fer que sur une rangée $[110]$ sur trois
- dans l'hypothèse où les deux autres rangées $[110]$ sont occupées par des atomes de Mo, il sera possible d'obtenir deux réseaux "hexagonaux" plans de Mo utilisant chacun une rangée $[110]$ sur trois. Ils sont semblables au réseau du fer dont ils s'en déduisent par une translation de longueur $a_{\alpha} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}$. Les amorces des trois réseaux hexagonaux réalisés dans ce plan $(110)_{\alpha}$, de la martensite sont schématisés dans la figure 67. Cette représentation du plan de base $(110)_{\alpha}$, constitué d'une rangée $[110]$ de Fe et de deux rangées de Mo rend assez bien compte de la position des atomes de fer dans le plan de base (0001) de Fe_2Mo et de la projection, sur ce même plan, des sites occupés par le molybdène dans les plans qui l'entourent.

2.1.2 Population atomique du deuxième plan $(110)_{\alpha}$,

Dans une maille cubique centrée, le second plan (110) est situé à une distance $a \frac{\sqrt{2}}{2}$ du premier plan. Les centres de gravité des atomes se

projettent au centre des lacunes subsistant entre les sphères de la couche précédente. Ce second plan correspond au plan de cote $z = 1/4$ de Fe_2Mo qui ne contient que du fer. Comme nous l'avons montré au paragraphe III.1, les atomes de fer sont localisés sur un réseau Kagomé formé d'hexagones et de triangles. Ils sont distants de a_λ dans la rangée $[\bar{1}2\bar{1}0]$ qui passe par le centre de l'hexagone et de $\frac{a_\lambda}{2}$ dans la suivante.

A partir des relations d'orientation définies dans le premier plan (110), nous avons superposé les deux réseaux dans la figure 68. Les rangées $[\bar{1}2\bar{1}0]$ clairsemées sont décrites en utilisant, comme dans le cas précédent, une rangée $[110]$ sur trois. Les rangées intermédiaires dont la population atomique est double nécessiteront l'intervention des deux autres rangées $[110]_\alpha$. Ainsi, le second plan $(110)_\alpha$ de la matrice ne contiendrait que du fer et tous les atomes présents interviendraient dans la formation du réseau Kagomé de cote $1/4$ de la structure Fe_2Mo .

2.2 - Essai d'interprétation des résultats expérimentaux à l'aide de l'ensemble des considérations précédentes.

2.2.1 Structure de la martensite α'

L'effet Mössbauer a montré que les atomes de nickel ne sont pas distribués au hasard dans la structure martensitique. On peut admettre une mise en ordre à courte distance entre les atomes de fer et de nickel. Elle se produirait dans l'austénite et serait conservée par trempe.

De la même façon, les atomes de molybdène ne seraient pas disséminés au hasard dans la structure martensitique mais auraient tendance à former localement de petits amas. En particulier, le passage de la martensite α' à Fe_2Mo nécessite un enrichissement en molybdène dans un plan $(110)_\alpha$ de la matrice, le plan de type A, par exemple, de l'empilement ABAB ..., alors que le plan suivant en est localement dépourvu. Ces arrangements particuliers seraient très

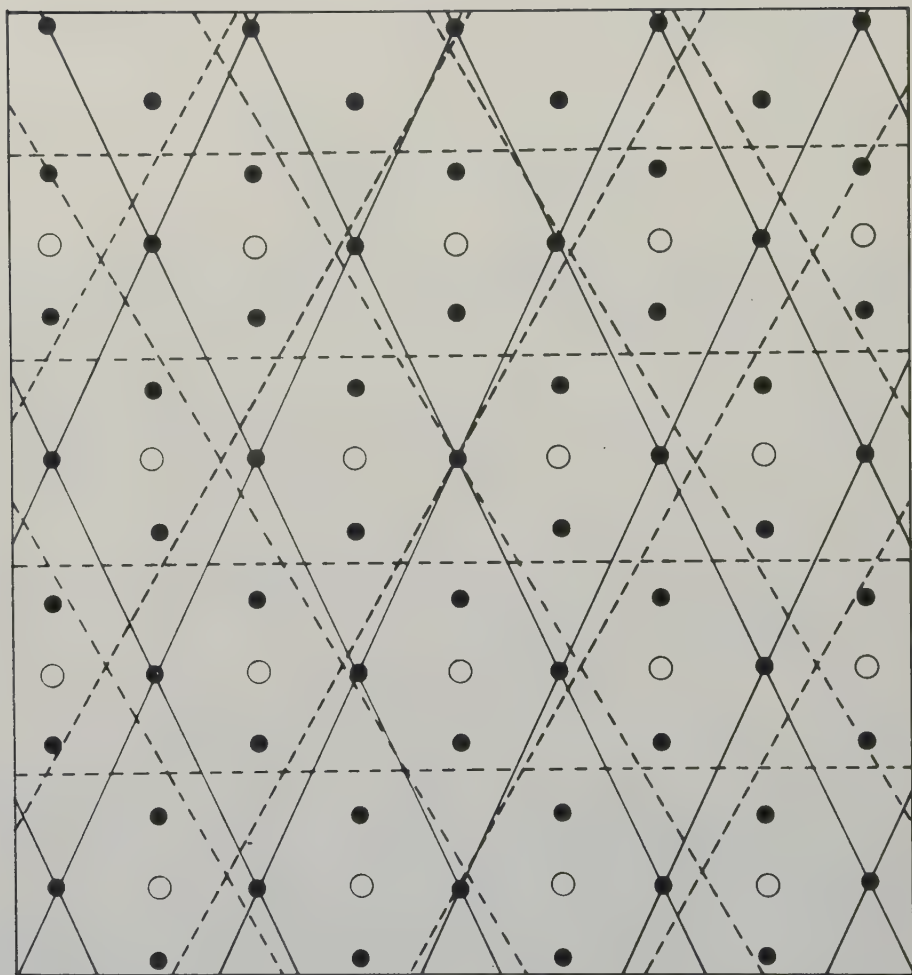


FIGURE 68

Superposition d'un plan $(110)_{\alpha}$, (●) et du plan B_1 (figure 65) de cote $1/4$ parallèle au plan de base (0001) du réseau de Fe_2Mo (----)
 o Projection, dans le plan $(110)_{\alpha}$, des atomes de Mo situés dans un plan $(110)_{\alpha}$, vois

localisés et n'affecteraient qu'un nombre restreint d'atomes dans chaque amas. Ces derniers constitueraient des sites très nombreux de germination de la phase de Laves Fe_2Mo . De fortes contraintes existeraient dans les plans riches en molybdène. Il suffirait alors de fournir une certaine énergie au système pour le faire évoluer.

2.2.2 Premiers stades du revenu

2.2.2.1 Augmentation initiale de dureté

Un revenu de très courte durée de l'alliage trempé provoque un durcissement instantané et important dans la matrice. Ce durcissement intervient pendant l'élévation de température et devient indépendant de la température à partir d'un certain seuil. L'effet Mössbauer a montré qu'il est également indépendant de la diffusion. Cette augmentation rapide de la dureté pourrait s'expliquer par un remaniement des atomes accompagnant une augmentation de l'énergie libre de l'alliage. A partir d'une valeur déterminée de l'énergie libre, des atomes de molybdène vont tendre à se séparer des atomes de fer par un processus analogue à un cisaillement. Une rangée de Mo monte légèrement alors que la suivante descend en-dessous du plan de Fe qui reste fixe. Finalement un plan (110) de la matrice se scinde en trois plans : une couche de fer entourée par deux couches de molybdène. La montée des atomes de Mo entraîne un déplacement latéral des atomes de Fe dans le plan (110)_α, immédiatement supérieur. Il se crée, au-dessus des gros atomes de Mo, un vide qui constitue la lacune du centre de l'hexagone du réseau Kagomé de Fe_2Mo . Ce mécanisme ne modifierait pas de façon sensible les spectres Mössbauer parce que l'environnement des atomes de fer est à peine perturbé.

2.2.2.2 Formation d'un pré-précipité

La microscopie électronique ne détecte les premiers précipités, localisés sur les dislocations, qu'après des durées de revenu assez longues.

Les zones précédentes constitueraient des sites préférentiels de germination de la phase λ en pompant d'autres atomes de molybdène par

l'intermédiaire des dislocations. La rapidité d'apparition à 480°C du pré-précipité s'expliquerait par la faible valeur, 25 kcal/mole, de l'énergie d'activation de la diffusion dans les dislocations. Comme le pré-précipité est paramagnétique, on peut penser qu'un atome de fer appartenant à ce dernier a environ six atomes de Mo seconds voisins.

Si nous comparons les temps t_1 et t_2 au bout desquels apparaissent des quantités analogues de pré-précipité à $T_1 = 673^\circ\text{K}$ et $T_2 = 753^\circ\text{K}$, nous trouvons que, pour un mécanisme de diffusion avec une énergie d'activation de 25 kcal/mole, le rapport t_1/t_2 est voisin de 7. Or, au bout de 3 minutes à 400°C, on trouve une quantité de pré-précipité légèrement inférieure à celle que l'on obtient en 30 secondes à 480°C, d'où un rapport expérimental t_1/t_2 supérieur à 6.

Ce pré-précipité évolue progressivement vers le précipité stable Fe_2Mo dispersé dans la matrice.

Ce précipité est très difficile à identifier aussi bien par diffraction des électrons que par diffraction des rayons X.

CONCLUSIONS

Le présent travail avait pour but d'analyser les mécanismes des transformations qui se produisent dans les alliages ternaires de type maraging. De nombreux auteurs ayant admis que le molybdène pourrait jouer un rôle primordial dans le mécanisme de durcissement structural qui intervient au cours du revenu, nous avons entrepris une étude de l'influence de cet élément dans les alliages fer-nickel-molybdène.

Mis à part le processus de durcissement, ces alliages ont un comportement très voisin de celui de l'alliage binaire fer-nickel de teneur voisine en nickel. Parallèlement aux recherches effectuées sur l'alliage ternaire, nous avons complété les données relatives à l'alliage binaire. Elles se sont avérées très utiles pour la compréhension du mécanisme de formation de l'austénite dans la matrice martensitique, car aucun phénomène parasite ne vient perturber ce processus. La transposition des résultats au cas de l'alliage ternaire s'est faite aisément.

De nombreuses techniques expérimentales ont été mises en oeuvre :

- dilatométrie isotherme
- microscopie optique
- essais de dureté
- diffraction des rayons X à haute température
- microscopie électronique en transmission sur lames minces
- mesure de l'intensité des rayons X diffusés
- spectrométrie Mössbauer .

Ces techniques qui se complètent fort heureusement nous ont permis de mettre en évidence les différents aspects structuraux des transformations, de déterminer leurs lois d'avancement en condition isotherme et d'analyser leurs mécanismes.

1 - La trempe des alliages binaires fer-nickel à 15 et 20 % Ni depuis le domaine austénitique donne une martensite massive α' caractérisée par des grains à joints très déchiquetés, divisés en blocs qui contiennent de nombreuses microbandes ou lattes parallèles, riches en dislocations, légèrement désorientées les unes par rapport aux autres et admettant les plans de type $\{110\}$ comme plans d'interface.

- Dans les alliages ternaires fer-nickel-molybdène, la martensite massive en lattes conserve son aspect extérieur mais des micro-macles $\{112\}$ apparaissent dans certaines zones. L'augmentation de la teneur en molybdène abaisse le point M_S de la transformation martensitique ce qui entraîne la rétention d'une partie de l'austénite à la température ambiante.

2 - Lors d'un revenu isotherme, la martensite α' des alliages Fe-Ni se décompose en ferrite et en austénite. La microscopie électronique sur lames minces montre la germination préférentielle de la phase γ aux frontières α'/α' séparant les plaquettes de martensite et sa croissance sous forme de nombreuses aiguilles présentant des orientations bien définies par rapport à la matrice - La microdiffraction électronique nous a permis de retrouver, entre les phases $\underline{\alpha}$ et $\underline{\gamma}$ obtenues au cours du revenu, les relations d'orientation classiques de Kurdjumov-Sachs (K.S.) et de Nishiyama-Wassermann (N.W.) observées habituellement dans les aciers trempés - Les aiguilles d'austénite croissent dans les plans $\{110\}_{\alpha}$ parallèlement aux directions $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ de densité atomique maximale. Elles finissent par se rejoindre pour former des plaquettes. La structure d'équilibre est donc constituée de bandes alternées de ferrite et d'austénite.

Pendant ce temps, un perfectionnement de la structure se manifeste dans certaines régions et des micro-blocs exempts de dislocations se développent à l'intérieur des bandes. Les îlots d'austénite formés à l'interface α'/α' constituent des barrières qui s'opposent à la propagation des dislocations. Il en résulte que le stade ultime de recristallisation n'est pas atteint. La structure en reste au stade de la restauration.

- Des processus très voisins sont observés dans l'alliage ternaire.

3 - Les évolutions de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ dans le système binaire et dans le système ternaire sont très voisines. La cinétique obéit à la relation de Johnson et Mehl :

$$x = 1 - \exp. - (kt)^n$$

- Son étude est facilitée, dans le cas de l'alliage binaire fer-nickel, car aucun phénomène parasite ne vient perturber la formation de l'austénite.

Deux valeurs de l'exposant n , correspondant chacune à un mécanisme de transformation, apparaissent :

Dans les premiers stades, la germination est localisée à l'interface α'/α' entre les lattes de martensite. Lorsque les sites de germination sont saturés, la croissance s'amorce. Elle est alors contrôlée par un mécanisme interfacial ($n \simeq 1$).

Dans les stades ultérieurs, elle se poursuit en étant contrôlée par un mécanisme de diffusion ($0,7 < n < 0,8$).

L'énergie d'activation calculée confirme ce dernier point. Sa valeur, voisine de 66 kcal./at. g., est de l'ordre de grandeur des énergies d'autodiffusion du fer et du nickel et également de l'énergie d'hétérodiffusion du nickel dans le fer gamma.

- Dans le cas de l'alliage ternaire Fe-19 Ni-3 Mo, les courbes $x = f(t)$ relatives à la précipitation et à la formation de l'austénite sont, pour une même température de revenu inférieure à 500°C, pratiquement séparées. Seule la période initiale de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ est légèrement perturbée par la fin de la précipitation. La présence de molybdène n'affecte pas de façon sensible la cinétique globale de formation de l'austénite ($n \approx 0,9$). De plus, l'énergie d'activation reste voisine de 69 kcal./at. g.

4 - Précédant la formation de l'austénite, la précipitation de composés intermétalliques se produit dans la matrice martensitique de l'alliage ternaire.

- Pour les faibles teneurs en molybdène, on note la présence constante de petits précipités discoïdes qui sont finement dispersés dans la matrice. Ils ont une composition voisine de $(Fe, Ni)_2Mo$.

La cinétique de formation de ces précipités obéit à l'équation de Johnson et Mehl. L'exposant n vaut 2/3 aux basses températures et entre 1,0 et 1,6 à partir de 480°C.

Les variations continues de la valeur de n avec la température, l'augmentation de l'énergie d'activation apparente avec le taux d'avancement de la transformation et l'observation de la structure par microscopie électronique nous ont fait admettre la présence d'au moins deux processus :

- a) - un mécanisme de germination-croissance sur les dislocations qui prédomine à basse température et dans les premiers stades du revenu.
- b) - un mécanisme de germination-croissance dans la masse, à partir de germes répartis au hasard, qui intervient ultérieurement et d'autant plus intensément que la température est plus élevée.

- Pour des concentrations plus élevées en molybdène, la phase μ de structure analogue à Co_7Mo_6 , apparaît sous la forme de nodules grossiers à côté de la phase de Laves Fe_2Mo .

5 - Les mesures de dureté ont mis en relief l'influence de la structure initiale de la matrice et, en particulier, de la teneur en nickel, sur les premiers stades du vieillissement.

Le vieillissement de la martensite massive α' des alliages Fe-19 at. % Ni - 3 at. % Mo comporte plusieurs stades successifs :

- a) - L'effet Mössbauer a montré que les atomes ne sont pas distribués de façon aléatoire dans la martensite α' . On peut admettre une mise en ordre à courte distance des atomes de fer et de nickel. Quant aux atomes de Mo ils auraient tendance à former des amas très localisés, de très petite taille, qui constitueraient des sites très nombreux de germination de la phase Fe_2Mo .
- b) - Un revenu de très courte durée provoque un durcissement brutal de la matrice. Ce durcissement se produit pendant la mise en température. Il ne fait pas intervenir de mécanisme de diffusion. Il pourrait s'expliquer par la formation de zones riches en molybdène, provoquée par un remaniement des atomes suivant un mécanisme de cisaillement. Un plan $(110)_{\alpha'}$, riche en Mo, se scinderait en trois plans qui s'écarteraient très légèrement les uns des autres : une couche de fer serait alors entourée de deux couches de molybdène. Simultanément, un réarrangement des atomes de fer et de nickel se produirait dans les deux plans $(110)_{\alpha'}$ immédiatement voisins.
- c) - Ces zones riches en molybdène constitueraient des sites préférentiels de germination de la phase Fe_2Mo en drainant d'autres atomes de molybdène par l'intermédiaire

des dislocations. Ainsi se formerait très rapidement un pré-précipité. L'énergie d'activation relative à la formation de ce dernier est voisine de 25 kcal./at. g. et correspond à un mécanisme de diffusion dans les dislocations.

- d) - Au cours du revenu, le pré-précipité évolue progressivement vers le précipité final Fe_2Mo .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.G. BIEBER *A.S.M. Met. Eng. Quart.* 1 (1961) 92
- (2) R.F. DECKER *Revue du Nickel* 28, n° 2 (1962)
- (3) R.F. DECKER, J.T. EASH & A.J. GOLDMAN *A.S.M. Trans. Quart.* 55 (1962) 58
- (4) M. VIALLE *Thèses, Nancy*, 1968
- (5) M. DEGOIS *Thèses, Nancy*, 1962
- (6) B. JUNGMANN *Thèses, Nancy*, 1969
- (7) J. POIRSON *D.E.S., Nancy*, 1970
- (8) R. COURRIER & R. FAIVRE *C.R. Ac. Sc.* 258 (1964) 3854
- (9) R. COURRIER *Mém. Sc. Rev. Mét.* 63 (1966) 685
- (10) R. FAIVRE & R. COURRIER *Communication Vème journée des Aciers Spéciaux, Saint-Etienne, mai 1966*
- (11) *Nucleus* 7 (1966) 379
Tables internationales de Cristallographie - Volume III (1962)
- (12) G. LE CAER *Séminaire "Effet Mössbauer" Pont-à-Mousson, 3 Juin 1970*
- (13) E.A. OWEN & Y.H. LIU *J.I.S.I.* 163 (1949) 132
- (14) J.I. GOLDSTEIN & R.E. OGILVIE *Trans. Met. Soc. AIME* 233 (1965) 2083
- (15) F.W. JONES & W.I. PUMPHREY *J.I.S.I.* 163 (1949) 121
- (16) L. KAUFMAN & M. COHEN *J. of Metals Trans. AIME* 8 (1956) 1393
- (17) N.P. ALLEN & C.C. EARLEY *J.I.S.I.* 166 (1950) 281
- (18) A. GILBERT & W.S. OWEN *Acta. Met.* 10 (1962) 45
- (19) W.D. SWANSON & J. GORDON PARR *J.I.S.I.* 202 (1964) 104
- (20) M.J. BIBBY & J. GORDON PARR *J.I.S.I.* 202 (1964) 100
- (21) R.B. G. YEO *Trans. Met. Soc. AIME* 224 (1962) 1222
- (22) V.A. DUBROV *The Physics of Metals and Metallography* 21 (1966) 66.

- (23) W.S. OWEN & E.A. WILSON *Physical Properties of Martensite and Bainite, Special Report n° 93, The Iron and Steel Institute, p. 53*
- (24) E. JOLLES, Mme L. PRIESTER
M. AUCOUTURIER & P. LACOMBE *Mém. Scient. Revue de Métallurgie, 67 (1970) 261*
- (25) J.P. HILGER *Thèses, Nancy, 1970*
- (26) G.R. SPEICH & P.R. SWANN *J.I.S.I. 203 (1965) 480*
- (27) J.M. HAUDIN, G. FRADE & P. LACOMBE *C.R. Ac. Sc. 271 (1970) 34*
- (28) R.F. MEHL & G. DERGE *Trans. AIME 125 (1937) 482*
- (29) J.W. CHRISTIAN *The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press (1965)*
- (30) K.W. ANDREWS, D.J. DYSON & S.R. KEOWN *Interpretation of electron diffraction patterns, publié par A. HILGER, Londres (1968)*
- (31) GLASSTONE, LAIDLER & EYRING *The Theory of Rate Processes Mc. Graw Hill Book Company New-York (1941)*
- (32) W.A. JOHNSON & R.F. MEHL *Trans. AIME 135 (1939) 416*
- (33) J.B. AUSTIN & R.L. RICKETT *Trans. AIME 135 (1939) 396*
- (34) F. KLEIN *Thèses, Nancy, 1971*
- (35) S.F. HUBERT *The Journal of the British Ceramic Soc. (1969)*
- (36) O. SCHAABER *Mém. Sc. Rev. Mét. 67 (1970) 681*
- (37) Mme L. PRIESTER *Mém. Sc. Rev. Mét. 67 (1970) 707*
- (38) R. COURRIER *C.R. Ac. Sc. 271 (1970) 1167*
- (39) J. BURKE *La cinétique des changements de phase dans les métaux, Ed. Masson (1968)*
- (40) Y. ADDA & J. PHILIBERT *La diffusion dans les solides, Bibl. des Sciences et Techniques Nucléaires, Presses Universitaires de France (1966)*
- (41) A. BENABDERRAZIK *Thèses, Nancy, 1966*
- (42) R. COURRIER *C.R. Ac. Sc. 271 (1970) 1514*
- (43) A.H. COTTRELL & B.A. BILBY *Proc. Phys. Soc. A 62 (1949) 49*
- (44) S. HARPER *Phys. Rev. 83 (1951) 209*
- (45) D.T. PETERS & C.R. CUPP *Trans. Met. Soc. AIME 236 (1966) 1420*
- (46) Melle C. SERVANT, G. MAEDER
G. CIZERON & P. LACOMBE *Mém. Scient. Revue de Métallurgie 68 (1971) 201*
- (47) G.R. MILLER & W.I. MITCHELL *J.I.S.I. 203 (1965) 899*
- (48) A.F. YEDNERAL & M.D. PERKAS *Fiz. Metal. metalloved 28 (1969) 862*

- (49) N. LAMBERT, P. VIATOUR, J.M. DRAPIER & D. COUTSOURADIS - *Mém. Sc. Rev. Mét.* 67 (1970) 459
- (50) A.K. SINHA, R.A. BUCKLEY & W. HUME-ROTHERY *J.I.S.I.* 205 (1967) 191
- (51) G. THOMAS, J. LIN CHING & J.R. MIHALISIN *A.S.M. Tr. Quart.* 62 (1969) 852
- (52) J.M. GENIN *Thèses, Paris*, 1970
- (53) C. FRANTZ *Thèses, Nancy*, 1970
- (54) M. GANTOIS *Thèses, Nancy*, 1966
- (55) T. ERICSSON, S. MOURIKIS & J.B. COHEN *J. of Mat. Science* 5 (1970) 901
- (56) H.L. MARCUS, M.E. FINE & L.H. SCHWARTZ *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 4750
- (57) P. MAITREPIERRE, G. LE CAER & J.M. GENIN *Communication personnelle*
- (58) P. MAITREPIERRE *Communication personnelle*
- (59) C.E. JOHNSON, M.S. RIDOUT & T.E. CRANSHAW *Proc. Phys. Soc.* 81 (1963) 1079
- (60) Y. GROS & J. PAULEVE *Le Journ. de Physique* 31 (1970) 459
- (61) F.C. FRANK & J.S. KASPER *Acta Cryst.* 11 (1958) 184
- (62) S. SPOONER, H.J. RACK & D. KALISH *Metal. Trans.* 2 (1971) 2306
- (63) E.F. MENDIS & L.W. ANDERSON *Phys. Stat. Sol.* 41 (1970) 375
- (64) A. HEILMANN & W. ZINN *Zeitschrift für Metalkunde* 58 (1967) 113
- (65) W. HUME-ROTHERY, R.E. SMALLMAN & C.W. HAWORTH *The Structure of Metals and Alloys Monograph and Report Series, n° 1* (1969) *The Metals and Metallurgy Trust of the Institute of Metals and the Institution of Metallurg. Londres*
- (66) J.P. HENON *Thèses, Paris*, 1968
- (67) J.P. MICHEL *Thèses, Nancy*, 1970
- (68) J.W. CAHN *Acta Met.* 4 (1956) 449
- (69) M. AVRAMI *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103
- (70) J. PITAUD *Revue du Nickel* (1963) 12, 131

ANNEXE Ia

Loi de Johnson et Mehl : Valeurs de l'exposant n d'après Christian (29)

<i>I - Transformations polymorphiques, précipitation discontinue, réactions eutectoides, croissance contrôlée par mécanisme interfacial.</i>	
<i>Conditions</i>	<i>n</i>
a) - <u>Germination au hasard</u>	
- Vitesse de germination croissante	> 4
- Vitesse de germination constante	4
- Vitesse de germination décroissante	3 à 4
b) - <u>Germination localisée</u> (<i>vitesse de germination nulle saturation des sites de germination avant que s'amorce la croissance</i>)	
- aux joints de grains (surface)	1
- aux bords des grains	2
- sur les coins des grains	3
<i>II - Croissance contrôlée par un mécanisme de diffusion</i>	
- Cristaux de forme quelconque de dimensions initiales négligeables	
Vitesse de germination croissante	> $\frac{5}{2}$
" " constante	5/2
" " décroissante	3/2 à 5/2
" " nulle	3/2
- Croissance de particules de volume initial non négligeable	1 à 3/2
- Aiguilles et platelets petits par rapport à leurs distances	1
- Epaissement de longs cylindres (aiguilles)	1
- Epaissement de plaques de très grandes dimensions	1/2
- Précipitation sur les dislocations (premiers stades)	~ 1/2

ANNEXE 1b

Loi de Johnson et Mehl : Valeurs de l'exposant n d'après Hulbert (35)

	<i>Croissance contrôlée par un mécanisme in- terfacial</i>	<i>Croissance contrôlée par un mé- canisme de diffusion</i>
I - Croissance tridimensionnelle (sphères ou polyèdres)		
1 - Vitesse de germination cons- tante	4	2,5
2 - Vitesse de germination nulle (saturation des sites de ger- mination potentielle - ger- mination instantanée)	3	1,5
3 - Vitesse de germination dé- croissante	3 - 4	1,5 - 2,5
II - Croissance bidimensionnelle (pla- ques		
1 - Vitesse de germination cons- tante	3	2,0
2 - Vitesse de germination nulle (saturation de sites)	2	1,0
3 - Vitesse de germination dé- croissante	2 - 3	1 - 2
III - Croissance unidimensionnelle (fils)		
1 - Vitesse de germination cons- tante	2	1,5
2 - Vitesse de germination nulle (saturation de sites)	1	0,5
3 - Vitesse de germination dé- croissante	1 - 2	0,5 - 1,5

ANNEXE Ic

Loi de Johnson et Mehl : Valeurs de l'exposant n d'après Burke (39)

Cas	n
- Croissance, contrôlée par diffusion, d'un nombre fixe de particules	$3/2$
- Croissance, contrôlée par l'interface, d'un nombre fixe de particules	3
- Croissance, contrôlée par diffusion, de cylindres suivant la direction de l'axe	1
- Croissance, contrôlée par diffusion, de disques d'épaisseur constante	2
- Croissance autour des dislocations	$2/3$
- Germination à vitesse constante et croissance contrôlée par diffusion	$5/2$
- Germination à vitesse constante et croissance d'un eutectoïde	4
- Croissance d'un nombre fixe de cellules eutectoïdes	3

ANNEXE II

CINETIQUE DES REACTIONS DE GERMINATION AUX FRONTIERES INTERGRANULAIRES

Cahn (68) a étudié la cinétique des transformations dans le cas où les germes se forment préférentiellement aux frontières intergranulaires. La nouvelle phase apparaît sur quatre types de sites avec les vitesses de germination spécifiques suivantes :

- $\underline{I_v}$: vitesse de germination homogène par unité de volume
- $\underline{I_s}$: vitesse de germination aux frontières de grains par unité de surface
- $\underline{I_e}$: vitesse de germination sur les bords de grains par unité de longueur
- $\underline{I_c}$: vitesse de germination sur les coins de grains par coin

Soient :

$\underline{N_v}$, $\underline{N_s}$, $\underline{N_e}$ et $\underline{N_c}$ sont les vitesses de germination par unité de volume pour chaque type de sites.

$\underline{S}$, $\underline{L}$ et $\underline{C}$ sont respectivement les surfaces de joints, les longueurs des arêtes et le nombre de points de jonction par unité de volume

$\underline{G}$ est la vitesse de croissance isotrope des nodules

La dérivation des lois de vitesse est liée au problème du recouvrement les uns par les autres des germes en cours de croissance.

Cahn a établi un modèle à l'aide des hypothèses suivantes :

- le grain nouvellement formé possède une vitesse de croissance radiale constante jusqu'à sa rencontre avec un autre grain.

Il arrêtera sa croissance le long de la surface de contact.

Soient :

$\underline{X}_e$: la "fraction volumique étendue" définie par Johnson et Mehl (32) et Avrami (69). Elle est égale au rapport de la somme des volumes $\underline{V}_x$ de tous les grains au volume total $\underline{V}$. Le volume amplifié $\underline{V}_x$ est défini comme le volume du produit qui existerait si tous les domaines s'étaient développés sans se rencontrer et si la germination avait continué à se produire au hasard dans l'échantillon, et à la même vitesse dans le matériau transformé aussi bien que dans le matériau non transformé. En d'autres termes, $\underline{V}_x$ est le volume des domaines réels augmenté de celui de domaines "fantômes" qui auraient germé dans les régions transformées si elles ne s'étaient pas transformées. La valeur de $\underline{X}_e$ peut excéder l'unité. Lorsque les sites de germination sont distribués au hasard au sein de la matrice d'origine, la fraction volumique réelle est donnée par l'expression :

$$X = 1 - \exp. - \underline{X}_e$$

$\underline{Y}_e$: la "fraction de surface étendue"

$\underline{Z}_e$: la "fraction linéaire étendue"

- Une seule espèce de sites intervient pendant la germination.

I - Germination sur les joints de grains

On considère un joint plan B d'étendue infinie qui possède une vitesse de germination spécifique $\underline{I}_s$ et un plan arbitraire A, parallèle à B,

situé à une distance y de B. Un nodule issu de B dont la vitesse de croissance est G présentera une intersection circulaire avec A.

La "fraction volumique étendue" due à une surface S de joints par unité de volume est donnée par :

$$X_e = S \cdot V_o = b_s \int_0^{1/3} f_s(a_s) da_s$$

V_o : volume occupé par les nodules issus d'une surface unitaire de B

$$a_s = (I_s G^2)^{1/3} t$$

$$b_s = \frac{I_s}{8S^3 G}$$

La fonction $f_s(a_s)$ est de la forme :

$$f_s(a_s) = a_s \int_0^1 1 - \exp. \left\{ - \pi a_s^3 \left[\frac{1-x^3}{3} - x^2(1-x) \right] \right\} dx$$

Elle est évaluée par la méthode de Simpson.

Si la surface de joints est distribuée au hasard dans l'échantillon, l'expression de la fraction volumique X_s devient finalement :

$$X_s = 1 - \exp \left[- b_s \int_0^{1/3} f_s(a_s) da_s \right]$$

II - Germination sur les arêtes des grains

$$X_e = 1 - \exp \left[- b_e \int_0^1 f_e(a_e) da_e \right]$$

$$a_e = \sqrt{I_e G} \cdot t$$

$$b_e = \frac{I_e}{2\pi GL}$$

III - Germination sur des coins

$$X_c = 1 - \exp \left[- b_c^{-3} f_c(a_c) \right]$$

$$a_c = I_c \cdot t$$

$$b_c = \left(\frac{3}{4\pi C} \right)^{1/3} \frac{I_c}{G}$$

IV - Explicitation

Pour les trois cas particuliers précédents et lorsque le paramètre a est petit, l'expression mathématique de X tend vers une limite commune caractérisée par la valeur 4 de l'exposant du temps :

$$X = 1 - \exp. \left[- \frac{\pi}{3} N G^3 t^4 \right]$$

analogue à la forme obtenue dans le cas où les sites de germination sont répartis au hasard. Elle ne dépend que de la vitesse de germination par unité de volume et ne tient pas compte de l'endroit où les germes se forment.

- Lorsque le paramètre a est très grand ($a \gg 1$), l'équation de vitesse tend vers une autre limite :

Pour une germination à la surface des grains :

$$X_s = 1 - \exp (- 2 S G t)$$

Pour une germination sur les arêtes :

$$X_e = 1 - \exp (- \pi L G^2 t^2)$$

Pour une germination sur les coins :

$$X_c = 1 - \exp (- \frac{4}{3} \pi C G^3 t^3)$$

- La représentation de $\log \log \frac{1}{1-x}$ en fonction de $\log t$ donne ainsi, dans le cas d'une germination à la surface des grains, deux droites de pentes respectives quatre et un, séparées par une région intermédiaire où la valeur de la pente diminue. Cahn a pu expliquer ce changement de pente par une saturation des sites qui apparaît pour $\alpha \sim 1$, c'est-à-dire pour des temps de l'ordre de $t_s \sim (I_s G^2)^{-1/3}$, indépendants de la taille du grain.

Dans le cas de la germination sur les joints de grains, la saturation se produit parce que les sites ne sont pas distribués au hasard au sein de la matrice mais sont concentrés à proximité d'autres sites. A partir d'un certain stade d'évolution, la fraction de surface de joints transformée devient supérieure à la fraction volumique transformée. Ainsi la vitesse globale de germination, dépendant de la surface non transformée, décroît plus rapidement que le volume non transformé.

Pour des valeurs de la vitesse N_s de germination sur les joints par unité de volume inférieures à une certaine valeur, la saturation des sites n'apparaîtra pas jusqu'à un stade avancé de la réaction et la loi de vitesse $X = f(t^4)$ est équivalente à celle d'une germination au hasard au sein de la matrice

Pour des valeurs de N_s plus grandes, la saturation se produit dans les premiers stades de la réaction. En fait, l'expression de la loi de vitesse :

$$X_s = 1 - \exp(-2 S G t)$$

est identique à la loi de croissance d'une plaque qui se propage dans le cristal à partir des joints et suggère ainsi que les joints constituent des germes préexistants.

Le domaine expérimental d'observation de la réaction ($0,01 < x < 0,99$) correspondra en général à l'un ou l'autre des deux mécanismes précités. La saturation apparaîtra habituellement soit au taux d'avancement de 1 % soit au taux de 99 %.

ANNEXE III

LES ACIERS MARAGING [d'après J. Pitaud (70)]

I - Composition des aciers maraging industriels

Elément d'alliage	18 % Ni			20 % Ni	25 % Ni
	E = 140 Nuance I	E = 175 Nuance II	E = 210 Nuance III		
<i>Nickel</i>	17 - 19	17 - 19	18 - 19	18 - 20	25 - 26
<i>Cobalt</i>	8 - 9	7 - 8,5	8,5 - 9,5	-	-
<i>Molybdène</i>	3,0 - 3,5	4,6 - 5,1	4,7 - 5,2	-	-
<i>Titane</i>	0,15 - 0,25	0,3 - 0,5	0,5 - 0,7	1,3 - 1,6	1,3 - 1,6
<i>Aluminium</i>	0,05 - 0,15	0,05 - 0,15	0,05 - 0,15	0,15 - 0,35	0,15 - 0,35
<i>Niobium</i>	-	-	-	0,3 - 0,5	0,3 - 0,5

E = limite élastique à 0,2 % en kg/mm^2

Autres éléments

C : 0,030 % maximum
 Mn : 0,10 % "
 Si : 0,10 % "
 S : 0,01 % "
 B = 0,003 % ajouté
 Zr = 0,020 % "
 Ca = 0,050 % "

II - Propriétés physiques des aciers maraging

	18 % Ni (II)	20 % Ni	25 % Ni
Poids spécifique g/cm^3	8,0	7,85	7,90
Module d'élasticité kg/mm^2	18 550	17 850	17 150
Module de rigidité kg/mm^2	7 140	-	-
Coefficient de dilatation (20 - 480°C)	$10,1 \cdot 10^{-6}$	$11,0 \cdot 10^{-6}$	$11,0 \cdot 10^{-6}$
Température de transition pour une ductilité nulle °C	< - 62	- 62 à 20	150 à 205
Variation dimensionnelle pendant le traitement de maraging	0	- 0,12 %	- 0,10 %
Résistivité électrique ($\mu \text{ ohm/cm}^2/\text{cm}$)			
- à l'état recuit (1 h. à 815°C)	60 - 61	-	-
- recuit et maraging (1 h. à 480°C)	38 - 39	-	-

III - Propriétés mécaniques des aciers maraging au nickel-cobalt-molybdène

(vieillessement à 480°C pendant 3 heures)

Barres	E = 140 Fusion à l'air	E = 175 Fusion à l'air	E = 210 Fusion sous vide
Charge de rupture kg/mm^2	140 - 154	175 - 193	208 - 214
Limite d'élasticité kg/mm^2	133 - 147	168 - 188	207 - 212
Allongement à la rupture A %	14 - 16	10 - 12	12
Striction ϵ %	65 - 70	48 - 58	60
Rapport $\frac{\text{Char.de rupt./éprov.entail.}}{\text{Char.de rupt./éprov. lisse}}$	1,58 - 1,62	1,41 - 1,53	1,44 - 1,51
Résilience Charpy "V" kgm/cm^2 21°C	10,4 - 19,0	3,1 - 4,5	-
- 196°C	5,2 - 10,4	2,1 - 2,6	-

IV - Effet d'une déformation à froid à l'état martensitique sur les propriétés
mécaniques (barres)

Nuance	Pourcentage de réduction à froid avant "maraging"	Propriétés mécaniques à la traction après "maraging"				
		Charge de rupture kg/mm ²	Limite élastique à 0,2 % kg/mm ²	Allongement %	Striction %	$\frac{R_{\text{entaillée}}}{R_{\text{lisse}}}$
18 % Ni-Co-Mo	0	169	166	12	58	1,52
E > 175 kg/mm ²	50	176	173	14	58	1,58
Coulée de 10 tonnes	67	184	182	10	54	1,46
18 % Ni-Co-Mo	0	200	193	12	58	1,50
E > 195 kg/mm ²	50	212	207	13	58	1,42
Coulée sous vide						
20 % Ni-Ti-Al	0	179	171	11	46	1,44
Coulée sous vide	50	188	184	12	57	1,45

V - Applications

- Le rapport très élevé de la charge de rupture à la densité a conduit à réaliser ou à envisager de réaliser en acier maraging, généralement au nickel-cobalt-molybdène, des éléments de structure d'avions, de trains d'atterrissage, des organes de moteurs à réaction, des longerons de pales d'hélicoptères, des corps et réservoirs de missiles ainsi que la boulonnerie des avions ou des engins spatiaux.

- Les caractéristiques mécaniques très élevées de ces aciers ainsi que leur facilité de traitement, l'absence de déformations et la faible importance des variations dimensionnelles au cours du traitement de vieillissement, conduisent aux applications suivantes : moules pour injection de matières plastiques

ou d'alliages légers, éléments de matrices de forge, filières pour extrusion d'alliages légers, cames, engrenages, ressorts et mécanismes d'horlogerie, organes de machines fortement sollicités et de formes compliquées.

- Les bonnes propriétés à froid des aciers maraging au nickel-cobalt-molybdène (nuance I) les rendent aptes à la fabrication de réservoirs de stockage de gaz liquéfiés ou d'organes mécaniques travaillant aux basses températures.

Enfin, l'industrie chimique et, en particulier, l'industrie du polyéthylène pourrait s'intéresser à ces aciers pour les appareillages travaillant sous très fortes pressions.

ANNEXE IV

DISTANCES INTERRETICULAIRES DE LA PHASE Fe₂Mo

$$\text{Hexagonal} \quad \left\{ \begin{array}{l} a = 4,745 \text{ \AA} \\ c = 7,734 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

hk.l	d Å	θ CoK $_{\alpha}$	I/I ₀
01.0	4,109	12°57	
00.2	3,867	13°37	
01.1	3,629	14°26	
01.2	2,816	18°51	
11.0	2,373	22°14	60
01.3	2,184	24°17	100
02.0	2,055	25°80	60
11.2	2,022	26°25	100
02.1	1,986	26°77	60
00.4	1,934	27°55	
02.2	1,814	29°53	
01.4	1,750	30°74	
02.3	1,607	33°82	
12.0	1,553	35°16	
12.1	1,523	35°97	
11.4	1,499	36°63	
01.5	1,448	38°16	
12.2	1,441	38°36	
02.4	1,408	39°43	
03.0	1,370	40°76	60
03.1	1,349	41°54	
12.3	1,330	42°24	60
03.2	1,291	43°84	100
00.6	1,289	43°94	
02.5	1,236	46°37	60
01.6	1,230	46°65	
12.4	1,211	47°61	
03.3	1,210	47°68	
22.0	1,186	48°93	60
13.0	1,140	51°70	
22.2	1,134	52°06	

ANNEXE V

DISTANCE INTERRETICULAIRE DE LA PHASE μ

$$\text{Hexagonal} \quad \begin{cases} a = 4,754 \text{ \AA} \\ c = 25,71 \text{ \AA} \end{cases}$$

hk.l	d $\overset{\circ}{\text{\AA}}$	I/I ₀
10.4	3,467	7
11.0	2,377	90
11.3	2,290	5
10.10	2,179	65
00.12	2,141	20
11.6	2,079	100
20.1	2,052	40
{ 20.2	2,033	50
{ 10.11		
20.4	1,960	20
20.5	1,911	30
11.9	1,825	9
20.7	1,796	9
30.0	1,372	17
21.10	1,330	25
30.6	1,307	25
21.11	1,294	20

ANNEXE VI

DISTANCES INTERRETICULAIRES DE Ni_3Mo

$$\begin{array}{l} \text{Orthorhombique} \quad \left\{ \begin{array}{l} a = 5,064 \text{ \AA} \\ b = 4,224 \text{ \AA} \\ c = 4,448 \text{ \AA} \end{array} \right. \end{array}$$

hkl	d $\overset{\circ}{\text{\AA}}$	$\theta \text{ CoK}_{\alpha}$	I/I ₀
101	3,342	15°52	5
110	3,244	16°00	5
011	3,063	16°97	5
111	2,621	19°95	5
200	2,532	20°68	5
002	2,224	23°71	20
201	2,200	23°98	50
020	2,112	25°05	80
102	2,036	26°05	5
012	1,968	27°03	80
211	1,952	27°27	100
021	1,908	27°95	
112	1,834	29°18	
121	1,785	30°06	5
202	1,671	32°36	
220	1,622	33°47	5
301	1,578	34°52	
310	1,567	34°79	5
212	1,554	35°14	5
022	1,531	35°73	10
221	1,524	35°94	50
122	1,466	37°60	5
203	1,279	44°35	50
400	1,266	44°95	20
032	1,190	48°75	20
231	1,186	48°95	50

ANNEXE VII

DISTANCES INTERRETICULAIRES DE Fe-Mo (phase σ)

$$\begin{array}{l} \text{Quadratique} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} a = 9,218 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ c = 4,813 \overset{\circ}{\text{\AA}} \end{array} \right.$$

hkl	d $\overset{\circ}{\text{\AA}}$	I/I ₀
101	4,25	2
310	2,898	2
301	2,573	10
320	2,547	10
311	2,481	30
002	2,396	30
400	2,297	10
{ 112	2,251	20
{ 321		
410	2,225	80
330	2,163	50
202	2,125	50
212	2,071	80
420	2,054	30
411	2,020	100
331	1,973	50
222	1,931	20
312	1,850	30
422	1,563	10
432	1,461	30
{ 611	1,443	30
{ 512		
313	1,404	10
{ 621	1,392	40
{ 522		
541	1,377	30

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	5
I - <u>Elaboration des alliages</u>	5
II - <u>Traitements thermiques</u>	7
1 - Recuits d'homogénéisation en phase gamma	7
2 - Austénitisation et trempe	7
3 - Traitements de revenu isotherme	8
III - <u>Méthodes d'étude des transformations pendant le revenu</u>	9
1 - Dilatométrie isotherme	9
2 - Examen micrographique	10
2.1. <i>Microscopie optique</i>	13
2.2. <i>Microscopie électronique par transmission sur lames minces</i>	13
3 - Essais de dureté Vickers	14
IV - <u>Analyse radiocristallographique</u>	14
1 - Mesure expérimentale des intensités des rayons X diffractés	14
2 - Mesure des intensités des rayons X diffractés aux températures élevées	16

3 - Mesure des intensités diffusées	18
4 - Dosage d'une phase par analyse radiocristallographique quantitative	18
4.1. <i>Comparaison avec des mélanges de titre connu</i>	18
4.2. <i>Dosage d'une phase dans un mélange à partir du calcul</i>	19
4.3. <i>Calcul des intensités diffractées</i>	21
4.4. <i>Etude sur échantillons compacts. Influence de l'état de surface</i>	24
V - <u>Spectrométrie Mössbauer</u>	25
1 - Généralités	25
2 - Techniques expérimentales	26
CHAPITRE II - <u>ETUDE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DES TRANSFORMATIONS DANS LES ALLIAGES BINAIRES FER-NICKEL</u>	29
I - <u>Rappels bibliographiques</u>	29
II - <u>Etude structurale de la phase α' des alliages fer-nickel à 15 et 20 % de nickel</u>	34
1 - Recuit de longue durée dans le domaine austénitique suivi d'un refroidissement lent	35
2 - Recuit de courte durée dans le domaine austénitique suivi d'une trempe à l'eau	38
2.1 <i>Microscopie optique</i>	38
2.2 <i>Microscopie électronique</i>	38
2.3 <i>Diffraction des électrons</i>	40
2.4 <i>Analyse radiocristallographique</i>	41
III - <u>Etude, au microscope métallographique, de la structure de revenu de la martensite massive α' d'un alliage Fe-15 % Ni</u>	42
1 - Revenu isotherme à 500°C	43
2 - Revenu isotherme à 550°C	43

IV - <u>Etude, au microscope électronique, de l'évolution structurale de l'alliage Fe-20 % Ni au cours de re-venus isothermes</u>	46
1 - Etude de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$	47
2 - Evolution de la structure de la martensite massive α' . Restauration	54
V - <u>Relations d'orientation entre l'austénite et la ferrite dans la structure biphasée ($\gamma + \alpha$), formée à partir de la martensite massive α' sursaturée</u>	55
1 - Relations d'orientation établies dans le cas des transformations martensitiques dans les alliages fer-nickel	55
2 - Détermination des relations d'orientation entre les phases α et γ obtenues au cours du revenu de la martensite α'	59
3 - Détermination des plans et des directions de croissance de l'austénite	61
VI - <u>Conclusions</u>	65
CHAPITRE III - <u>ETUDE CINETIQUE DE LA TRANSFORMATION $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ DANS LES ALLIAGES FER-NICKEL A 15 ET 20 % DE NICKEL</u>	67
I - <u>Transformations dans l'état solide</u>	67
II - <u>Etude de l'avancement d'une transformation suivant un processus de germination-croissance</u>	70
1 - Croissance des précipités	70
2 - Cinétique des transformations isothermes dans les métaux et les alliages	72
2.1 Equation de Johnson et Mehl	73
2.2 Equation d'Austin et Rickett	73
2.3 Applications de l'équation de Johnson et Mehl. Diverses valeurs prises par l'exposant n	74
3 - Interprétation des courbes complexes	76

III - Etude, par dilatométrie, du revenu de la martensite massive α' à des températures supérieures à la température A_S du début de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ au chauffage	77
1 - Généralités	77
2 - Etude du revenu à température supérieure à A_F d'un alliage Fe-20 % Ni trempé dans l'eau à 20°C	79
3 - Etude du revenu pour des températures comprises entre A_S et A_F	82
IV - Etude, par dilatométrie isotherme, de la cinétique de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$. Revenu aux températures inférieures à A_S	83
1 - Tracé des courbes dilatométriques $\delta l = f(t)$..	83
2 - Etude du revenu isotherme de la martensite α' d'un alliage Fe-15 % Ni austénitisé pendant 30 minutes à 1000°C puis trempé à l'eau	84
3 - Etude du revenu isotherme d'un alliage Fe-15 % Ni austénitisé pendant 30 heures à 1000°C puis refroidi lentement	89
4 - Etude du revenu isotherme d'un alliage Fe-20 % Ni trempé à l'eau	93
V - Etude du revenu de la martensite α' d'un alliage Fe-15 % Ni par analyse radiocristallographique à température élevée	95
1 - Evolution des raies de Debye-Scherrer de la martensite pendant la montée en température ..	96
1.1 Influence de l'agitation thermique	96
1.2 Evolution du profil des raies de la martensite	97
2 - Avancement de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$...	98
2.1 Enregistrement des différentes réflexions	98
2.2 Paramètres intervenant dans le calcul des intensités des deux phases	99
2.3 Evolution des raies de l'austénite et de la martensite pendant la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$	102
2.4 Dosage de l'austénite formée pendant le maintien isotherme à 580°C	105

VI - <u>Détermination de l'énergie d'activation relative au régime de diffusion</u>	107
VII - <u>Discussion des résultats</u>	112
CHAPITRE IV - <u>ETUDE CINETIQUE DU VIEILLISSEMENT ENTRE 420 ET 570°C DE L'ALLIAGE Fe-19 Ni - 5 Mo</u>	115
I - <u>Généralités</u>	115
II - <u>Etude de la cinétique de revenu de la martensite α'. Influence de la durée et de la température de revenu sur le durcissement</u>	117
1 - Evolution de la dureté	119
2 - Evolution des paramètres dilatométriques au cours du revenu	121
3 - Domaine d'application des deux méthodes de mesure	121
4 - Cinétique de précipitation	126
5 - Détermination de l'énergie d'activation apparente relative à la précipitation	131
6 - Cinétique de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$...	135
III - <u>Etude, par microscopie électronique, du revenu de la martensite α' de l'alliage ternaire Fe-19 Ni-5 Mo</u> ..	137
1 - Microstructure de l'alliage brut de trempe ..	137
2 - Evolution de l'aspect micrographique au cours du revenu	142
IV - <u>Influence de la teneur en nickel et en molybdène</u> ...	149
1 - Influence de la teneur en molybdène dans les alliages ternaires Fe-Ni-Mo à 19 % de nickel .	149
1.1 <i>Structure de trempe</i>	149
1.2 <i>Précipitation au cours du revenu. Vieil-</i> <i>lissement</i>	150
1.3 <i>Structure de revenu</i>	152

2 - Influence de la teneur en nickel. Structure ferritique	156
2.1 Structure de revenu	156
2.2 Revenu de la structure ferritique	158
V - <u>Conclusions</u>	159
 CHAPITRE V - STADES INITIAUX DES TRANSFORMATIONS DE L'ALLIAGE TERNAIRE <u>Fe-Ni-Mo</u>	161
 I - <u>Etude des intensités des rayons X diffusés</u>	162
1 - Définition des paramètres d'ordre à courte distance	162
2 - Expression théorique de l'intensité diffusée par une poudre de solution solide de substitution .	163
2.1 Intensité Compton	164
2.2 Intensité diffusée due au désordre de substitution	164
3 - Etude expérimentale des profils de l'intensité diffusée par les alliages Fe-Ni-Mo	166
3.1 Alliage Fe-19 at.% Ni - 3 at% Mo.....	166
3.2 Alliage Fe-18,5 at. % Ni - 4,5 at. % Mo	166
4 - Courbe calculée	169
II - <u>Spectrométrie Mössbauer</u>	172
1 - Etude bibliographique sur le système fer-molybdène	172
2 - Etude expérimentale de l'alliage ternaire Fe-19 at. % Ni - 3 at. % Mo	175
2.1 Cinétique de précipitation à 480°C	179
2.2 Essai d'interprétation	181
2.3 Conclusions	190
III - <u>Discussion</u>	192

1 - Structure de la phase Fe_2Mo	192
2 - Mécanisme proposé pour la précipitation de Fe_2Mo dans la martensite α'	196
2.1 <i>Comparaison des plans de densité maximale des deux phases</i>	197
2.2 <i>Essai d'interprétation des résultats expérimentaux</i>	201
CONCLUSIONS	205

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE I

ANNEXE II

ANNEXE III

ANNEXE IV

ANNEXE V

ANNEXE VI

ANNEXE VII

NOM DE L'ETUDIANT : COURRIER Raymond

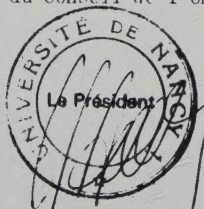
Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuve

et permis d'imprimer

NANCY, le 31 1 72

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I



J.R. HELLUY

